ÜBER EINIGE HETEROCYCLISCHE CHELATBILDENDE IONENAUSTAUSCHERHARZE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Christian-Steffen Rühl

aus Kattersnaundorf

1977

ÜBER EINIGE HETEROCYCLISCHE CHELATBILDENDE IONENAUSTAUSCHERHARZE

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

CHRISTIAN-STEFFEN RÜHL

aus Kattersnaundorf

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof.Dr.G.Manecke

2. Gutachter: Prof.Dr.G.Kossmehl

Tag der mündlichen Prüfung: 11. MRZ. 1971

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin auf Anregung und unter der Anleitung von Herrn Prof.Dr.G.Manecke durchgeführt.

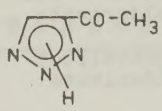
An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.G.Manecke, für den Themenvorschlag, für die vielen wertvollen Ratschläge und für sein ständiges Interesse am Verlaufe dieser Arbeit danken.

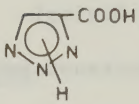
INHALTSVERZEICHNIS

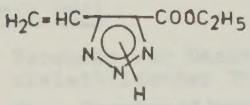
		Seite
EINLEITUNG		9
AUFGABENSTELLUNG		14
ALLGEMEINER TEIL		15
1.	Versuche zur Darstellung polymerisationsfähiger chelatbildender Triazolderivate	15
1.1.	Über das Komplexbildungsverhalten einiger Triazolderivate	15
1.2.	Versuche zur Addition von Diazomethan an aktivierte Nitrile	20
1.3.	Versuche zur Addition von Vinyldiazomethan an aktivierte Nitrile	24
1.4.	Isolierung des 5-Vinyl-v-triazol-4-carbonsäureäthylesters	25
2.	Einführung hydrophiler Gruppen in chelatbildende Ionenaustauscherharze	26
2.1.	Versuche zur Darstellung von Hydroxyphenyläthinylketonen	27
2.2.	Substitution des Iminoprotons der Pyrazolderivate durch hydrophile Gruppen	29
2.2.1.	Darstellung und Eigenschaften der 1-(ß-Hydroxyäthyl)-pyrazole	30
2.2.2.	Darstellung und Eigenschaften der 1-Pyrazolylessigsäuren	32
2.3.	Darstellung und Eigenschaften der Dioxime	34
3.	N-Vinylierung von Pyrazol- und v-Triazolcarbonsäureestern	38
3.1.	Darstellung von N-Vinylpyrazolcarbonsäureestern	39
3.2.	Darstellung von N-Vinyl-v-triazolcarbonsäureestern	39
3.3.	Darstellung und Eigenschaften von N-alkylierten Pyrazol- und v-Triazol-dicarbonsäuren	40

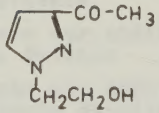
		Seite
4.	Strukturbeweise für die dargestellten N-substituierten Pyrazol- und v-Triazolderivate	44
5.	Polymerisationsverhalten der dargestellten Vinylpyrazol- und Vinyl-v-triazolderivate	53
5.1.	Homopolymerisation	53
5.2.	Vernetzende Copolymerisation mit p-Divinylbenzol	54
5.3.	Darstellung der chelatbildenden Ionenaustauscherharze	56
6.	Charakterisierung der Harze	57
6.1.	Wassergehaltsbestimmung	58
6.2.	Quellungsverhalten	58
6.3.	Zeit- und pH-Abhängigkeit der Metallionenaufnahme der Harze	61
7.	Diskussion der Ergebnisse	66
EXPERIMENTELLER TEIL		68
ZUSAMMENFASSUNG		87
LITERATURVERZEICHNIS		92

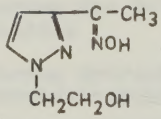
Verzeichnis der mit Ziffern versehenen Substanzen

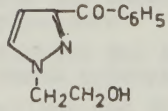
I 

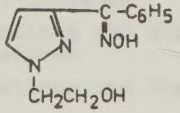
II 

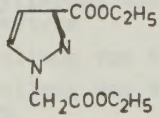
III 

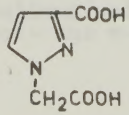
IV 

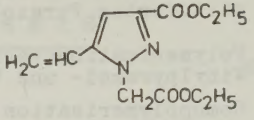
V 

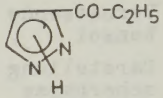
VI 

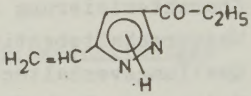
VII 

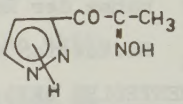
VIII 

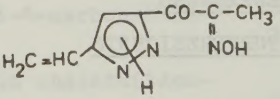
IX 

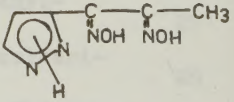
X 

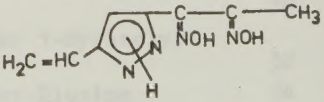
XI 

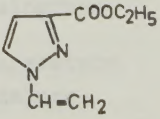
XII 

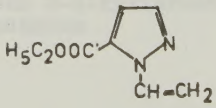
XIII 

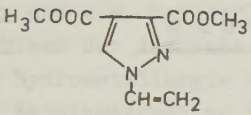
XIV 

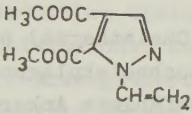
XV 

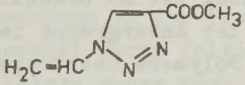
XVI 

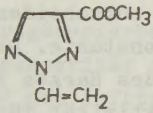
XVII 

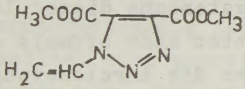
XVIII 

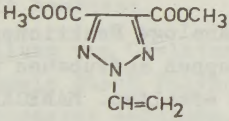
XIX 

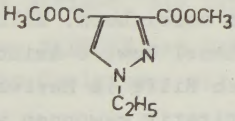
XX 

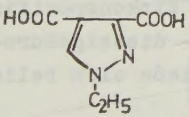
XXI 

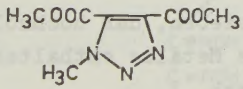
XXII 

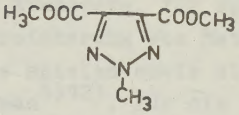
XXIII 

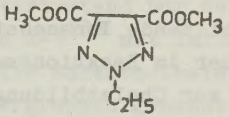
XXIV 

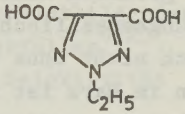
XXV 

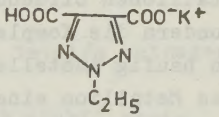
XXVI 

XXVII 

XXVIII 

XXIX 

XXX 

XXXI 

E I N L E I T U N G

Chelatbildende Ionenaustauscherharze[1)2)] (Chelatharze) bestehen aus einer im Reaktionsmedium unlöslichen hochmolekularen Matrix, an die zur Chelatbildung mit Metallionen befähigte Ankergruppen kovalent gebunden sind. Für ihre Anwendung ist zu beachten, daß die fällungsspezifischen Eigenschaften der Ankergruppe im Monomeren sich nicht ohne weiteres auf das Polymere übertragen lassen. Denn im Harz ist nicht das Löslichkeitsprodukt des sich mit Metallionen bildenden Komplexes von entscheidender Bedeutung sondern die Komplexbeständigkeitskonstante. Deshalb findet man häufig anstelle der Spezifität des Harzes für ein bestimmtes Metallion eine abgestufte Selektivität für Metallionen, die in Richtung fallender Komplexbildungstendenz dieser Ionen abnimmt. Diese Selektivitätsfolge gestattet aber oftmals die Trennung der Metallionen voneinander oder die Anreicherung eines bestimmten Ions.

So gelang es SKOGSEID[3)4)] durch polymeranaloge Reaktionen am Polystyrol dipikrylaminähnliche Ankergruppen aufzubauen und einen kaliumspezifischen Austauscher zu erhalten. MANECKE und DANHÄUSER[5)6)] konnten mit einem oximierten Polyacenaphtylenharz Uranylionen aus sehr verdünnten Lösungen anreichern. BAYER[7)] erhielt durch Kondensation von o-Aminophenol bzw. o-Aminothiophenol mit Glyoxal Chelatharze, mit deren Hilfe im Meerwasser gelöstes Kupfer und Uran bzw. Gold quantitativ gewonnen werden konnte. BLASIUS und KYNAST[8)] stellten ein zirkonspezifisches Kondensationsharz mit Brenzcatechin -O,O'- diessigsäure-Ankergruppen dar. Die Reihe dieser Beispiele ließe sich beliebig fortsetzen.

Weiterhin haben KEIER et al.[9-11)] beschrieben, daß hochmolekulare Verbindungen, die komplex gebundene Metalle enthalten, häufig katalytische Eigenschaften besitzen.

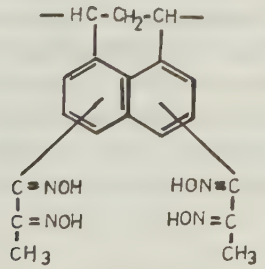
So ist es nicht verwunderlich, daß Chelatharze in der letzten Zeit für die chemische Industrie eine steigende Bedeutung erlangt haben und u.a. bei der Entgiftung von Abwässern, für spezielle Probleme der Analytik und bei der Anreicherung von Metallen in der Hydrometallurgie eine große Rolle spielen sowie als heterogene Katalysatoren an Interesse gewinnen[1)12)]. Für die im Handel befindlichen Chelatharze seien stellvertretend nur der Kationen-Chelatbildner Dowex Chelating-Resin A-1[13)] mit Iminodiessigsäure-Ankergruppen und der borselektive Anionen-Chelatbildner Amberlite XE-243[14)] mit Glucose-Ankergruppen genannt.

Für die Anwendung in der Praxis sollten die chelatbildenden Ionenaustauscher-Harze folgende Bedingungen erfüllen[1)2)]:

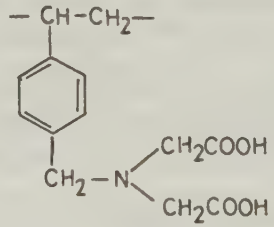
1. ihre Ankergruppen müssen eine genügende Selektivität aufzeigen
2. sie müssen regenerierbar sein
3. die Aufnahmekapazität sollte mindestens 1mval/g betragen (bezogen auf das lufttrockene Harz)
4. die Harze müssen mechanisch und chemisch stabil sowie temperaturbeständig sein
5. sie sollten eine ausreichende Quellbarkeit und damit verbunden eine genügend hohe Komplexbildungsgeschwindigkeit besitzen.

Die Darstellung von Chelatharzen kann durch polymeranaloge Umsetzungen sowie durch Polykondensation oder Polymerisation geeigneter Monomerer erfolgen. Es werden anschließend jeweils 2 Beispiele zitiert, die typisch für die erwähnten Methoden sind.

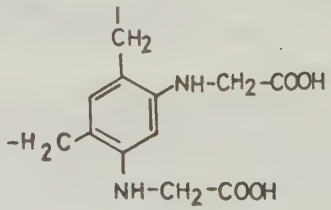
So erhielten MANECKE und DANHÄUSER[5)6)] durch polymeranaloge Reaktionen ein Chelatharz mit Dioxim-Ankergruppen. Sie hatten mit



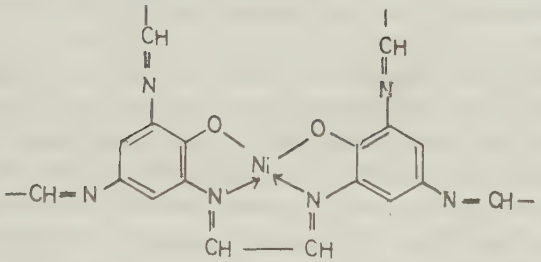
Divinylbenzol vernetztes Polyacenaphthylen propionyliert, nitrosiert und anschließend oximiert. Wegen des nicht quantitativen Ablaufs der Reaktionen am Polymeren waren allerdings die Ankergruppen nicht einheitlich. WOLF und HERING[15] brachten Chlormethyl-Polystyrol, das mit Divinylbenzol vernetzt war, mit Iminodiessigsäurediäthylester zur vollständigen Umsetzung und erhielten nach alkalischer Esterhydrolyse das sog. "p.a.IDE-Harz" mit einheitlich aufgebauten Iminodiessigsäure-Ankergruppen.



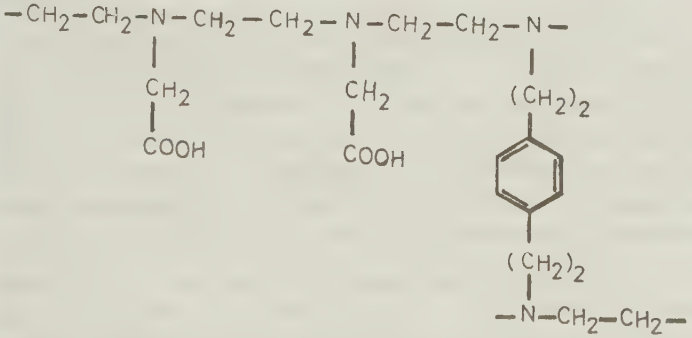
GREGOR et al.[16] stellten durch Kondensation des Dihydrochlorids von m-Phenylen-diglycin mit Formaldehyd ein Chelatharz mit folgendem zur Chelatbildung fähigem Zentrum dar:



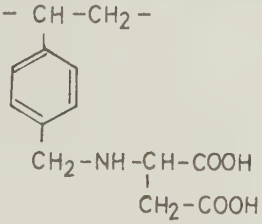
Da an der Ankergruppe der Kondensationsharze Nebenreaktionen ablaufen können, ist ihre Einheitlichkeit nicht gewährleistet. BAYER[17] schützte die sterische Anordnung der Ankergruppe des aus Glyoxal und 2.4.6-Triaminophenol entstandenen Kondensationsharzes während der Synthese durch Komplexbildung mit Ni^{2+}-Ionen. Nach der Kondensation wurden die Ni^{2+}-Ionen mittels verdünnter Mineralsäure entfernt. Dieses Verfahren zeigt auch einen interessanten Weg auf, um die Ankergruppe vor Nebenreaktionen zu schützen und damit zu relativ einheitlich aufgebauten Harzen zu gelangen[1].



Die Darstellung von Chelatharzen, bei denen die Einheitlichkeit der Ankergruppe gewährleistet ist, gelingt durch die Polymerisation geeigneter Monomerer. So synthetisierten MANECKE und HELLER[18)19)] Chelatharze mit hoher Austauschkapazität u.a. durch Copolymerisation von Äthylenimin-N-essigsäure-äthylester und



ß.ß'-Diäthylenimin-1.4-diäthylbenzol (als Vernetzer) und anschließender Verseifung. MORRIS et al.[20)] copolymerisierten N-Vinylbenzylasparaginsäurediäthylester mit Divinylbenzol und erhielten nach der Hydrolyse ein Chelatharz mit folgender Ankergruppe:



Für die technische Anwendung werden die Chelatharze meist durch Polykondensation oder durch polymeranaloge Reaktionen (vorwiegend an vernetztem Polystyrol) hergestellt[1], da die Ausgangsstoffe hierfür leicht und billig zugänglich sind. Die Frage der Einheitlichkeit der Ankergruppe tritt gegenüber der Kostenfrage in den Hintergrund. Für die Untersuchung des physikochemischen Verhaltens und für die wissenschaftliche Erforschung neuer Anwendungsgebiete ist jedoch eine definierte Struktur des Harzes von entscheidender Bedeutung. Deshalb wird in der Grundlagenforschung vielfach die Darstellung der Chelatharze durch Polymerisation bevorzugt.

AUFGABENSTELLUNG

In unserem Arbeitskreis wurden unter anderem auch Chelatharze untersucht, in denen ein heterocyclisches System Teil des komplexbildenden Zentrums war[21-23]. Besonders eingehend wurden dabei die chelatbildenden Eigenschaften von Harzen studiert, die stickstoffhaltige Fünfringe mit α-ständigen Carboxylfunktionen als Ankergruppen trugen. In Analogie zur Darstellung der zur Chelatbildung befähigten Pyrazolderivate, die durch 1.3-dipolare Cycloaddition von Diazomethan bzw. Vinyldiazomethan an aktivierte Acetylene[24-26] erfolgte, sollte versucht werden, durch Umsetzung von Diazomethan bzw. Vinyldiazomethan mit aktivierten Nitrilen komplexbildende v-Triazolderivate zu erhalten.

Weiterhin sollten die Quellbarkeit bereits bekannter chelatbildender Ionenaustauscherharze auf der Basis von substituierten 3(5)-Vinylpyrazolen[22)27] erhöht und damit die Eigenschaften der Harze verbessert werden. Dies kann sowohl durch Einführung hydrophiler Gruppen in die zum Aufbau der Harze verwendeten 3(5)-Vinylpyrazolderivate als auch durch Copolymerisation mit geeigneten hydrophilen Monomeren geschehen.

Parallel zu den Untersuchungen über das Komplexbildungsvermögen von N-substituierten polymeren Imidazolcarbonsäuren[23)28] sollte geprüft werden, ob und in welchem Maß Poly-(N-vinylpyrazolcarbonsäuren) und Poly-(N-vinyl-v-triazolcarbonsäuren) trotz der gegenüber dem N-Alkylimidazol-System bedeutend geringeren Basizität der tertiären N-Atome chelatbildende Eigenschaften aufweisen.

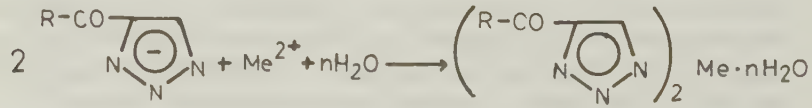
A L L G E M E I N E R T E I L

1. Versuche zur Darstellung polymerisationsfähiger chelatbildender Triazolderivate

1.1. Über das Komplexbildungsverhalten einiger Triazolderivate

Heteroaromaten, die in α-Stellung zum Ringheteroatom eine Carboxyl- oder Carbonylgruppe tragen, sind vielfach zur Chelatbildung befähigt. So untersuchten zum Beispiel LUZ und FALLAB[29] sowie H.ERLENMEYER und Mitarbeiter[30] eingehend das Komplexbildungsvermögen fünfgliedriger heterocyclischer Carbonsäuren. Über Komplexe von 2-Acylpyrrolen bzw. 3(5)- Acylpyrazolen berichteten unter anderem DAVIES und GOGAN[31] sowie H.-U.SCHENCK[27].

Auch von 4-Acyl-v-triazolen sind wasserunlösliche Komplexe mit Übergangsmetallen bekanntgeworden[32-34]. NESMEYANOV et al.[32] erhielten sie durch Mischen der wässrigen Lösungen der Na-Salze des 4-Butyroyl- bzw. 4-Benzoyl-v-triazols mit $MeCl_2$-Lösungen (Me = Ni,Co,Fe).



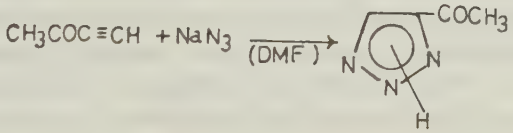
R = -n-C_3H_7

-C_6H_5

Diese Komplexe sind stabil innerhalb des pH-Bereiches 5-7,5, werden aber durch starke Säuren und Basen zerstört. Ihre IR-Spektren sind im Bereich 2000 bis 700 cm^{-1} einander sehr ähnlich, unterscheiden sich aber deutlich von den IR-Spektren der Natriumsalze des 4-Butyroyl- bzw. 4-Benzoyl-v-triazols. Während die CO-Bande bei den Na-Salzen zu niederen Frequenzen (um 27-31cm^{-1}) verschoben ist, ändert sich bei den Übergangsmetallkomplexen die Lage der Carbonyl-Absorption im Vergleich zum freien Keton prak-

tisch nicht. Daraus schließen die Autoren, daß die Carbonylgruppe nicht an der Komplexbildung teilnimmt.

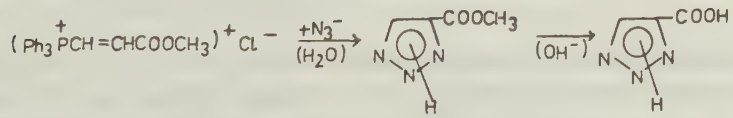
Im Hinblick auf die beabsichtigte Darstellung von chelatbildenden Ionenaustauscherharzen mit 4-acylsubstituierten v-Triazolen als Ankergruppe wurde auch das in der Literatur noch nicht beschriebene Komplexbildungsvermögen des 4-Acetyl-v-triazols (I) und der v-Triazol-4-carbonsäure (II) untersucht. I war durch Umsetzung von Butinon[35] mit Natriumazid in DMF gut zugänglich.



I

Literaturbekannt ist die Darstellung von I durch Addition von NaN_3 an Acetylvinyltriphenylphosphoniumchlorid[36].

II wurde durch alkalische Verseifung des Methylesters erhalten, der durch Addition von NaN_3 an ω-Methoxycarbonylvinyl-triphenylphosphoniumchlorid zugänglich war[36)37].



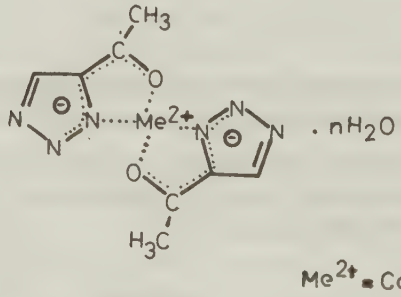
II

Die Säure wurde schon auf verschiedenen anderen Wegen synthetisiert[38)39].

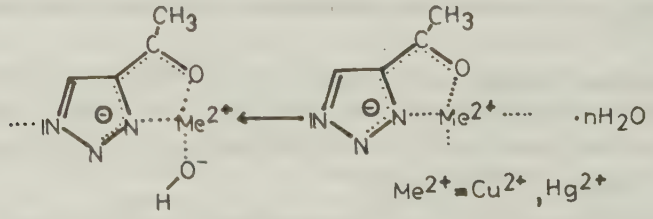
Die wässrige Lösung von I bildete mit Hg^{2+}-,Co^{2+}-,Cu^{2+}- und Cd^{2+}-Ionen Niederschläge, mit Pb^{2+}-,Ni^{2+}-,Zn^{2+}-,Ca^{2+}- und Mg^{2+}-Ionen wurden keine Ausfällungen beobachtet. Das Vorliegen löslicher Komplexe ist möglich.

Die Elementaranalysen der Niederschläge (Tab.1) zeigen das Auf-

treten von 1:1-Komplexen zwischen I und Cu^{2+}- bzw. Hg^{2+}-Ionen, wohingegen I mit Cd^{2+}- und Co^{2+}-Ionen 2:1-Komplexe bildet. Das Koordinationswasser konnte zum Teil auch nicht durch Trocknen über P_2O_5 bei 120°C im Hochvakuum entfernt werden, was für den koordinativ ungesättigten Charakter der Zentralatome spricht. Die NH-Absorption, die beim freien v-Triazolderivat als starke Bande bei 3100cm^{-1} erscheint, ist in den Komplexen kaum noch zu erkennen. Das deutet auf die Abdissoziation des Iminoprotons bei der Komplexbildung hin. Die Carbonylbande, die man beim freien Keton bei 1673cm^{-1} findet, ist bei den Komplexen zu kleineren Wellenzahlen verschoben und macht die koordinative Beteiligung des Carbonylsauerstoffs an der Komplexbildung wahrscheinlich. Im Falle der Cu^{2+}- und Co^{2+}-Komplexe tritt bei 1670cm^{-1} zusätzlich noch eine zweite Carbonyl-Absorption auf.



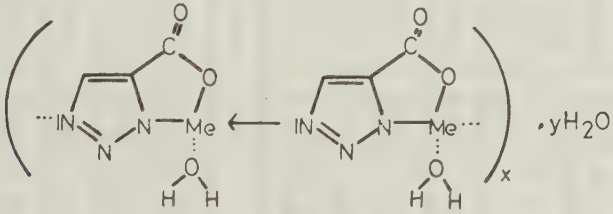
Alle Komplexe haben Schmelzpunkte oberhalb von 315°C und sind in organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Äthanol und DMF unlöslich. Das deutet auf einen zumindestens teilweisen heteropolaren oder polymeren Charakter der Komplexe hin. So wäre bei den 1:1-Komplexen die koordinative Beteiligung eines weiteren N-Atoms



unter Ausbildung einer polymeren Struktur denkbar, denn anderenfalls wäre das Zentralatom stark ungesättigt.

Bei der Zugabe von Übergangsmetallionen (Cd^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} und Zn^{2+}) zur wässrigen Lösung von II wurde Niederschlagsbildung beobachtet, mit Mg^{2+}-Ionen gab es keine Ausfällung. Ob ein löslicher Komplex vorlag wurde nicht geklärt.

Die Elementaranalysen der Niederschläge (Tab.1) zeigen, daß es sich in allen Fällen um 1:1-Komplexe handelt. 2-3 Mol Wasser konnten erst durch Trocknen über P_2O_5 bei 120°C im Hochvakuum entfernt werden. Die IR-Spektren der Komplexe, mit Ausnahme der Cu^{2+}-Verbindung, stimmen weitgehend überein, was auf eine sehr ähnliche Struktur der Komplexe schließen läßt. Der Vergleich mit dem IR-Spektrum der freien Säure zeigt das Verschwinden der NH-Absorption bei 3100cm^{-1}, der OH-Valenzschwingung zwischen 2400 und 3400cm^{-1} und der breiten Carbonylbande um 1725cm^{-1}. Dafür tritt die Absorption des Carboxylatanions um 1600cm^{-1}(Cu^{2+}1640cm^{-1}) neu auf. Dies deutet darauf hin, daß sowohl das Imino- als auch das Säureproton bei der Komplexbildung abdissoziiert sind. Bei der Cu^{2+}-Verbindung ist eine koordinative Bindung zwischen Zentralatom und Carbonylfunktion denkbar. Da auf jeden Fall aber das Zentralatom koordinativ nicht abgesättigt wäre, ist - wie schon bei den 1:1-Komplexen von I vermutet wird - die Ausbildung eines Komplexes mit polymerer Struktur möglich.



Auch die hohen Schmelzpunkte und die Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln weisen auf einen polymeren oder salzartigen Charakter der Komplexe hin.

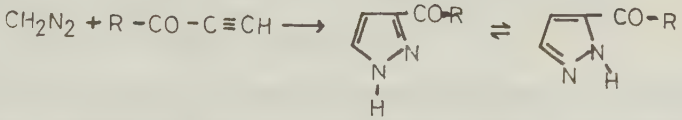
Die Struktur der Verbindungen könnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse endgültig geklärt werden.

Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der Komplexe der Triazolderivate I und II

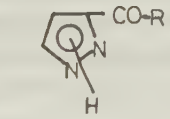
Ligand	Metall	Farbe des Komplexes	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	Formel	Ber. / Gef.	Analyse C	H	N
I	-	-	-	132	1673	$C_4H_5N_3O$	Ber.	43,24	4,54	37,82
							Gef.	43,08	4,58	37,64
I	Cd^{2+}	weiß	46,8	> 315	1640	$(C_4H_4N_3O)_2Cd$	Ber.	28,89	2,42	25,27
							Gef.	28,51	2,39	25,04
I	Hg^{2+}	weiß	86,0	> 315	1625	$C_4H_5N_3O_2Hg \cdot H_2O$	Ber.	13,89	1,99	12,15
							Gef.	14,08	0,98	11,99
I	Cu^{2+}	blau	90,5	> 315	1628 1673	$C_4H_5N_3O_2Cu$	Ber.	25,20	2,64	22,04
							Gef.	24,96	2,80	21,68
I	Co^{2+}	rosa	58,5	> 315	1630 1670	$(C_4H_4N_3O)_2Co \cdot H_2O$	Ber.	32,34	3,39	28,28
							Gef.	31,58	2,88	27,48
II	-	-	-	220 Z.	1710- 1730	$C_3H_3N_3O_2$	Ber.	31,86	2,67	37,16
							Gef.	31,59	2,70	37,21
II	Cd^{2+}	weiß	85,2	> 315	1600	$C_3HN_3O_2Cd$	Ber.	16,12	0,45	18,80
							Gef.	15,78	0,95	19,32
II	Hg^{2+}	weiß	92,7	>265 Z.	1600	$C_3HN_3O_2Hg$	Ber.	11,56	0,32	13,48
							Gef.	11,53	0,38	13,44
II	Cu^{2+}	blau	82,8	> 315	1640	$C_3HN_3O_2Cu \cdot H_2O$	Ber.	18,71	1,57	21,82
							Gef.	18,86	0,97	22,10
II	Co^{2+}	violett	98,5	> 315	1600	$C_3HN_3O_2Co$	Ber.	21,20	0,59	24,72
							Gef.	20,45	1,25	24,14
II	Ni^{2+}	hellblau	91,4	> 315	1605	$C_3HN_3O_2Ni$	Ber.	21,22	0,59	24,75
							Gef.	20,77	1,32	24,49
II	Zn^{2+}	weiß	91,2	> 315	1605	$C_3HN_3O_2Zn$	Ber.	20,42	0,57	23,81
							Gef.	19,99	1,00	23,45

1.2. Versuche zur Addition von Diazomethan an aktivierte Nitrile

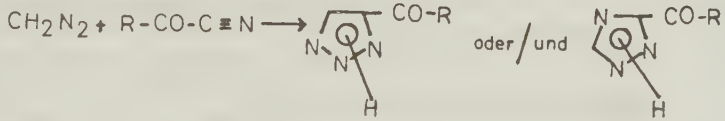
Diazomethan (DM) addiert sich an Dreifachbindungen, die durch α-ständige Acylgruppen aktiviert sind, unter Bildung von 3(5)-Acylpyrazolen[24-26].



R = $-CH_3$
$-C_6H_5$
$-OC_2H_5$

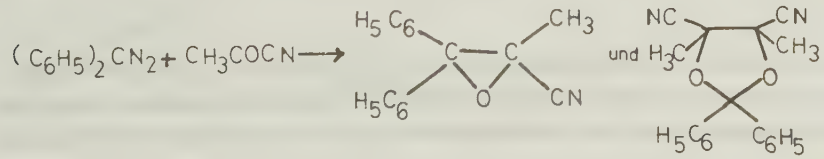


In Analogie zu dieser Reaktion sollten durch Addition von DM an durch die gleichen Substituenten aktivierte Nitrile Acyltriazole zugänglich sein.

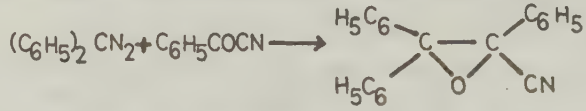


R = $-CH_3$
$-C_6H_5$
$-OC_2H_5$

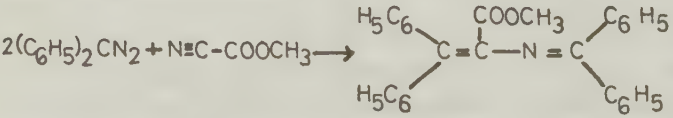
In der Literatur sind bisher die Umsetzungen von α-Ketonitrilen mit Diphenyldiazomethan (DDM) beschrieben worden. Sie führen aber nicht zu Triazolderivaten. So entstehen bei der Reaktion von DDM mit Acetylnitril 2-Methyl-3.3-diphenyl-2-cyanoxiran und 4.5-Dimethyl-2.2-diphenyl-4.5-dicyan-1.3-dioxolan[40)41)].



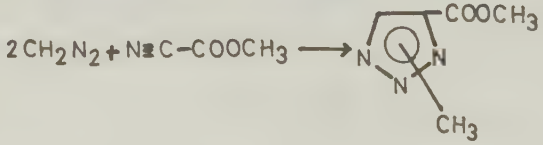
Die gleiche Umsetzung mit Benzoylnitril führt zu Triphenylcyanoxiran[40)41)], d.h. die Carbonylgruppe wird jeweils von DDM bevorzugt gegenüber der Nitrilgruppe angegriffen.



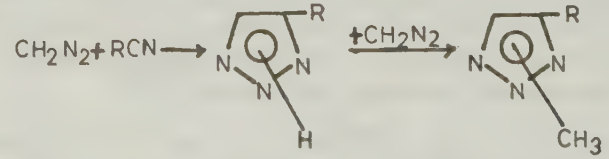
Jedoch lassen sich DM und DDM aufgrund der völlig unterschiedlichen sterischen Verhältnisse, die bei den Reaktionen zu Triazolen eine mitentscheidende Rolle spielen[42)43)], nur sehr bedingt miteinander vergleichen. So entsteht z.B. bei der Reaktion von DDM mit Cyanameisensäuremethylester α-Diphenylmethylenimino-ß.ß-diphenylacrylsäuremethylester[40)].



Dagegen bildet DM mit dem gleichen Reagenz isomere N-Methyl-v-triazol-4-carbonsäuremethylester[44)].



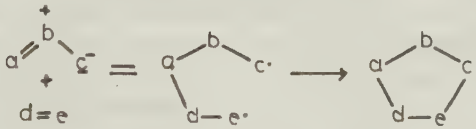
Entsprechende zu 4-substituierten v-Triazolen oder deren N-Methylderivaten führende Reaktionen von DM mit aktivierten Nitrilen wie Dicyan[45)46)], Chlorcyan[47)], Bromcyan[39)47)], p-Toluylsulfonylacetonitril[48)] und Cyansäurephenylester[49)] sind zum Teil schon sehr lange bekannt.



Die Reaktion zum Triazol kann als 1.3-Dipolare Cycloaddition betrachtet werden. Nach HUISGEN[42)50)] handelt es sich dabei um eine einstufige Mehrzentrenreaktion mit cyclischer Elektronen-

verschiebung, bei der die beiden neuen σ-Bindungen gleichzeitig entstehen. Gegen eine zweistufige Anlagerung mit einem Zwitterion als Übergangszustand spricht der unbedeutende Einfluß der Polarität des Lösungsmittels.

FIRESTONE[51-54] schlug als Alternative zur einstufigen Mehrzentrenreaktion einen Mechanismus mit einer Diradikal-Zwischenstufe vor.



Jedoch scheint vor allen Dingen die Stereospezifität der Addition für den HUISGEN'schen Mechanismus zu sprechen[43)55)].

Bei der Additionsbereitschaft des Dipolarophils an den 1.3-Dipol spielen mehrere Faktoren eine Rolle. So wird ein deutlich aktivierender Einfluß durch Konjugation zur Mehrfachbindung des Dipolarophils beobachtet (Tab.2[42)]). Dies wird auf die größere Beweglichkeit der Bindungselektronen zurückgeführt, die die Bereitschaft erhöht, in die cyclische Elektronenverschiebung einzutreten.

Tabelle 2: Relative RG-Konstanten für die Cycloaddition verschiedener 1.3-Dipole an monosubstituierte Äthylene[42)] (bezogen auf k_2 (Acrylsäureester)=100)

1.3-Dipol (Lösungsmittel, Temperatur)	k_2(rel.) für Dipolarophil $H_2C{=}CH{-}R$		
	R =-Alkyl	$-C_6H_5$	-COO-Alkyl
$N{\equiv}\overset{+}{N}{-}\overset{-}{N}{-}C_6H_5$ (CCl_4, 25°C)	2,4	4,1	100
$N{\equiv}\overset{+}{N}{-}\overset{-}{C}(C_6H_5)_2$ (DMF, 40°C)	< 0,01	0,2	100

Auch sterische Faktoren beeinflussen die Additionsgeschwindigkeit deutlich, da an die Ordnung und Orientierung im cyclischen Übergangszustand große Anforderungen gestellt werden[42)43)]. Weiterhin sind Dipolarophile mit Heteroatomen reaktionsträger als analog konstituierte CC-Dipolarophile (Tab.3[42)]). Dies läßt sich mit dem Prinzip des maximalen Gewinns an σ-Bindungsenergie erklären.

Tabelle 3: Vergleich der dipolarophilen Aktivitäten von Acetylenen und Nitrilen[42)]

1.3-Dipol (Lösungsmittel, Temperatur)	$\frac{k_2(C_6H_5\text{-}C\equiv CH)}{k_2(C_6H_5\text{-}C\equiv N)}$	$\frac{k_2(HC\equiv C\text{-}COOR)}{k_2(N\equiv C\text{-}COOR)}$
$C_6H_5\text{-}C\equiv\overset{+}{N}\text{-}\overset{-}{N}\text{-}C_6H_5$ (Benzol, 80°C)	15	4,2
$C_6H_5\text{-}C\equiv\overset{+}{N}\text{-}\overset{-}{O}$ (Äther, 20°C)	20	9,9

So ist zu erwarten, daß die Addition von DM an Acetylnitril, Benzoylnitril bzw. an Cyanameisensäureäthylester langsamer erfolgt als die Additionen an die durch die gleichen Substituenten aktivierten Acetylene. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei angezeigt durch die mehr oder weniger schnelle Entfärbung der anfangs gelben DM-Lösung, die mit der ätherischen Lösung des entsprechenden Dipolarophils unter Lichtausschluß umgesetzt wird.

Die gas- und dünnschichtchromatographischen Untersuchungen der drei Reaktionsmischungen zeigten jeweils das Vorliegen einer großen Anzahl von Reaktionsprodukten an. Mit Hilfe der Zumischmethode wurde gaschromatographisch festgestellt, daß weder 4-Acetyl- bzw. 4-Benzoyl-v-triazol[56)] noch v-Triazol-4-carbonsäureäthylester[57)] in nennenswerten Mengen ($\geq 0{,}3\%$) entstanden waren. Es wurde versucht zu klären, ob möglicherweise die weitergehende Methylierung durch Diazomethan zum Entstehen der entsprechenden N-Methyl-v-triazolderivate geführt hatte.

Die destillative Aufarbeitung der Reaktionsmischung von DM und Cyanameisensäureäthylester ergab in 53%iger Ausbeute das Vorliegen eines nicht ganz sauberen Gemisches zweier isomerer

N-Methyl-v-triazol-4-carbonsäureäthylester, das nicht weiter getrennt werden konnte. Schon OLIVERI-MANDALA[44] hatte durch die Reaktion zwischen DM und Cyanameisensäuremethylester N-Methyl-v-triazol-4-carbonsäuremethylester dargestellt.

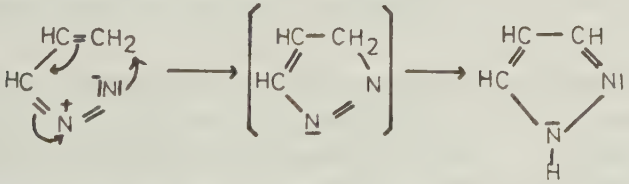
Bei den Umsetzungen zwischen DM und Acetyl- bzw. Benzoylnitril wurden keine N-Methyl-v-triazolderivate isoliert. Im ersteren Fall wurde eines der Reaktionsprodukte, deren Trennung durch Destillation erfolgte, aufgrund der Spektren und physikalischen Daten als Essigsäure-2-oxo-propylester identifiziert[58], der in ungeklärter Reaktion entstanden war.

$$CH_3-CO-O-CH_2-CO-CH_3$$

Die Umsetzung von DM und Benzoylnitril führte unter anderem auch zu Benzoesäuremethylester. Weitere Reaktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

1.3. Versuche zur Addition von Vinyldiazomethan an aktivierte Nitrile

Vinyldiazomethan (VDM) besitzt im Vergleich zu DM eine verminderte Reaktionsbereitschaft. Das ist auf die erhöhte Mesomerie-Stabilisierung des Grundzustandes von VDM gegenüber DM zurückzuführen. Demzufolge sollte VDM nicht so viele Nebenreaktionen eingehen können wie DM, bei dem durch N_2-Abspaltung sehr leicht das äußerst reaktionsfähige Carben (Methylen) entsteht. Allerdings ist vom VDM bekannt[59][60], daß es einer thermisch oder durch Licht initiierten intramolekularen Cyclisierung zu Pyrazol unterliegt.



Das bedeutet, daß die Addition von VDM an die aktivierten Nitrile schneller als diese Konkurrenzreaktion ablaufen müßte, wenn sich die gewünschten v-Triazole bilden sollten.

Es zeigte sich jedoch, daß die Additionsgeschwindigkeit des VDM

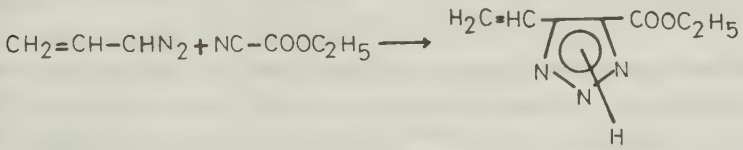
an die aktivierten Nitrile unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur verschwindend gering war, was man anhand der nur sehr langsamen Entfärbung der anfangs tiefroten ätherischen VDM-Lösung gut verfolgen konnte.

Aus den Reaktionsmischungen von VDM mit Acetyl- und Benzoylnitril sowie mit Cyanameisensäureäthylester konnten nach Zusatz von Inhibitor auf destillativem Wege (Hochvakuum, Badtemperatur bis 125°C) neben einigen unbekannten Substanzen stets Pyrazol (Kp 187°C), aber keine v-Triazolderivate erhalten werden. Die Aufarbeitung der Destillationsrückstände erfolgte nach einem für die Reinigung von v-Triazolen typischen Verfahren, das auf der Acidität des NH-Protons beruht. Der Rückstand wurde jeweils in verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert, das Filtrat mehrfach mit Äther extrahiert, die wässrige Phase mit Salzsäure angesäuert und anschließend erschöpfend ausgeäthert. Bei der Umsetzung von VDM mit Benzoylnitril konnte auf diese Weise etwas Benzoesäure isoliert werden, die auf dem gleichen ungeklärten Weg entstanden sein dürfte wie der Benzoesäuremethylester bei der analogen Reaktion zwischen DM und Benzoylnitril. Im Fall der Umsetzung von VDM mit Cyanameisensäureäthylester wurden beim Aufarbeiten des Destillationsrückstandes nach dem oben angegebenen Verfahren beim Ansäuern der alkalischen wässerigen Phase stets geringe Mengen eines polymeren Produktes erhalten. Dies deutete darauf hin, daß in Analogie zur Bildung der N-Methyl-v-triazolcarbonsäureäthylester bei der Reaktion zwischen DM und Cyanameisensäureäthylester hier der bisher unbekannte 5-Vinyl-v-triazol-4-carbonsäureäthylester(III) entstanden sein könnte. Deshalb wurde bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung anders verfahren.

1.4. Isolierung des 5-Vinyl-v-triazol-4-carbonsäureäthylesters

Nach Abdestillation der niedrigsiedenden Bestandteile (Hochvakuum, Badtemperatur bis 80°C) unter Inhibitorzusatz wurde der verbleibende Rückstand durch Säulenchromatographie (Adsorptionsmittel Kieselgel, Laufmittel Benzol/Äthanol 9:1) aufgetrennt. Nach dreimaliger Reinigung fielen 380 mg (≈ 1% d.Th.) einer sauberen Substanz an, die aufgrund der Spektren und analytischen Daten eindeutig als III identifiziert werden konnte. So erscheint

m Massenspektrum der Verbindung als höchster Peak der Molpeak ei m/e 167. Im IR-Spektrum findet man die Carbonyl-Absorption er Estergruppe bei 1720 cm^{-1} und die NH-Bande des Triazols bei 100 cm^{-1}. Das NMR-Spektrum (Lösungsmittel $CDCl_3$) zeigt ein Triett bei δ = 1,32 ppm ($-CH_3$), ein Quadruplett bei δ = 4,38 ppm ($-COOCH_2-$), das Multiplett der Vinylprotonen (ABX-System) zwichen δ = 5,49 und δ = 7,26 ppm sowie ein austauschbares Proton it einem breiten Signal um δ = 10,7 ppm (>NH).



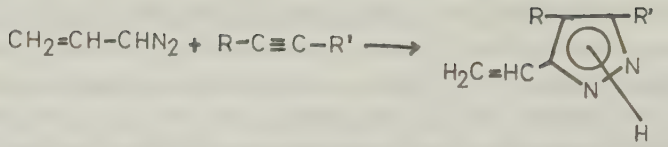
III

a die Aufarbeitung der Reaktionsmischung sehr aufwendig war nd eine Optimierung der Ausbeute nicht erwartet werden konnte, urde auf die vernetzende Copolymerisation dieses Monomeren mit -Divinylbenzol (p-DVB), die nach Verseifung der Estergruppe zu inem chelatbildenden Ionenaustauscherharz führen sollte, verichtet.

. Einführung hydrophiler Gruppen in chelatbildende Ionenaustauscherharze

as von H.-U.SCHENCK[27] in unserem Arbeitskreis dargestellte helatbildende Ionenaustauscherharz mit 3(5)-Acetylpyrazol als nkergruppe quillt im gemessenen pH-Bereich 2-9 sehr schlecht nd zeigt nur ein geringes Metallionen-Aufnahmevermögen. Durch inführung hydrophiler Gruppen in dieses oder in ähnlich aufgeaute Harze ist es möglich, die Quellbarkeit zu erhöhen und dait die Eigenschaften der Harze zu verbessern.

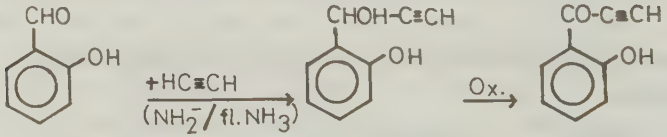
ie Einführung hydrophiler Gruppen in das Harz kann auf verschieenen Wegen erfolgen. Aufgrund der Darstellung der polymerisaionsfähigen Pyrazol-Derivate, die durch 1.3-dipolare Cycloaddiion von VDM an substituierte Acetylene erfolgt, können die hyrophilen Gruppen in das zur Pyrazol-Synthese verwendete Acetyenderivat eingebaut werden.



Weiterhin kann das Iminoproton des Pyrazolderivats durch hydrophile Substituenten ersetzt werden. Auch die Copolymerisation des hydrophoben Pyrazolderivats mit Monomeren, die hydrophile Gruppen tragen, führt zur Erhöhung der Quellbarkeit.

2.1. Versuche zur Darstellung von Hydroxyphenyläthinylketonen

Die Hydrophilie des polymerisationsfähigen und chelatbildenden 5(3)-Vinyl-3(5)-benzoylpyrazols[26] wird durch den Einbau phenolischer OH-Gruppen verbessert. Dieser Einbau erfolgt am besten schon in das zum Pyrazolaufbau verwendete Phenyläthinylketon. In der Literatur ist bisher nur die Darstellung von o-Hydroxyphenyläthinylketon[61] bekannt. Sie erfolgt - analog dem Verfahren von JONES und MC COMBIE[62] - durch Addition von Acetylen an Salicylaldehyd in flüssigem $NH_3/NaNH_2$[63)64] und anschließender Oxidation des entstandenen Carbinols zum Keton.



Auch m-Hydroxyphenyläthinylcarbinol[65] wird nach dem gleichen Verfahren dargestellt, die Oxidation zum Keton wird nicht beschrieben.

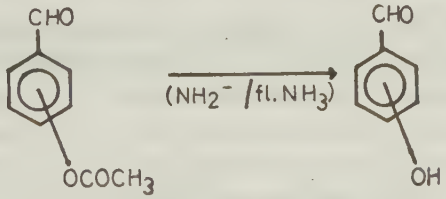
Versuche, auf diesem Weg auch zu p-Hydroxyphenyläthinylcarbinol zu gelangen, schlugen fehl. Es wurde immer nur der Ausgangsaldehyd zurückerhalten. Mit Hilfe der Dünnschicht-Chromatographie konnte gezeigt werden, daß keine Umsetzung stattgefunden hatte. Auch bei der literaturbekannten Addition von Acetylen an Salicylaldehyd konnte kein Umsatz festgestellt werden. Dazu ist zu bemerken, daß die Autoren[61)63)64] weder eine Kochvorschrift noch die physikalischen oder analytischen Daten des o-Hydroxyphenyläthinylcarbinols angeben, sondern nur mitteilen, daß die

Reaktion mit guten Ausbeuten ablief und daß die Verbindung nicht destillierbar war.

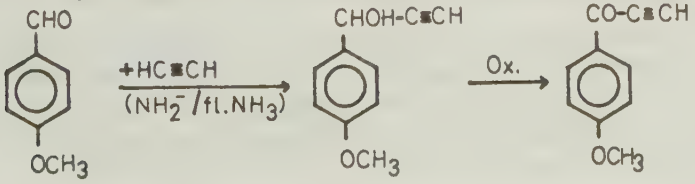
Im Falle des m-Hydroxyphenyläthinylcarbinols konnten geringe Mengen des Produktes neben über 90 % des Ausgangsaldehyds isoliert werden. Die Autoren[65] geben eine Ausbeute von 74% an, machen allerdings keine Angabe, ob sie diese auf den eingesetzten oder umgesetzten m-Hydroxybenzaldehyd beziehen.

Die Reaktionsträgheit der Hydroxybenzaldehyde ist verständlich, da das im Reaktionsmedium (NH_2^-, fl.NH_3) vorliegende Phenolation durch seinen +M- und +I-Effekt die Aldehydgruppe so stark desaktiviert, daß sie kaum noch mit dem Carbanion des Acetylens reagiert. Durch den fehlenden +M-Effekt sollte beim m-Hydroxybenzaldehyd die Desaktivierung geringer sein, was auch beobachtet wurde.

Eine Maskierung der phenolischen OH-Gruppen z.B. durch Veresterung oder Verätherung sollte die Desaktivierung des Aldehyds verringern bzw. vermeiden. Es wurden deshalb o-,m-und p-Acetoxybenzaldehyd, die durch die Reaktion von Acetanhydrid mit dem betreffenden Hydroxybenzaldehyd gut zugänglich waren[66], mit Acetylen in flüssigem $NH_3/NaNH_2$ umgesetzt. Jedoch konnte bei diesen Reaktionen jeweils nur Hydroxybenzaldehyd isoliert werden, d.h. die Ammonolyse der Acetoxybenzaldehyde verlief schneller als die Addition von Acetylen an die Aldehydgruppe.



Dagegen führte die Umsetzung von p-Anisaldehyd mit Acetylen in flüssigem $NH_3/NaNH_2$ in guten Ausbeuten zum p-Methoxyphenyläthinylcarbinol, das glatt zum Keton oxidiert werden konnte[67].

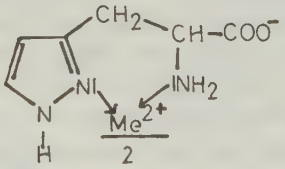


Allerdings entstanden bei der nicht beschriebenen Ätherspaltung mit Jodwasserstoffsäure, Bortribromid oder Pyridinhydrochlorid unter verschiedenen Reaktionsbedingungen[68)69)] stets so viele Produkte - ohne daß nach der dünnschicht- bzw. gaschromatographischen Untersuchung der Reaktionsgemische ein Hauptprodukt zu erkennen war - daß von einer weiteren Aufarbeitung abgesehen wurde.

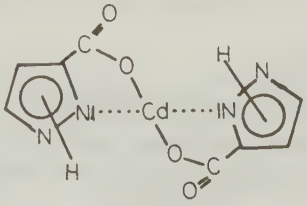
2.2. Substitution des Iminoprotons der Pyrazolderivate durch hydrophile Gruppen

Nachdem die Versuche zur Einführung von phenolischen OH-Gruppen in das Phenyläthinylketon gescheitert waren, wurde versucht, das Iminoproton von zur Chelatbildung befähigten Pyrazolderivaten durch hydrophile Gruppen zu substituieren, denn für die Komplexbildung ist das Iminoproton nicht unbedingt erforderlich.

So besitzen die 2:1-Komplexe des Pyrazolyl-3(5)-alanins, deren Zusammensetzung auf präparativem Wege sichergestellt werden konnte, nach SCHNEIDER und SCHAEG[70)] folgende Struktur:

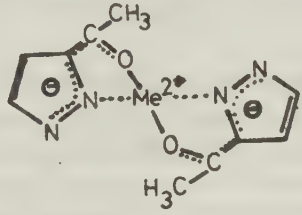


Ebenfalls eine koordinative Beteiligung des Ringheteroatoms an der Chelatbildung schlägt SCHENCK[27)] für den 2:1-Komplex der Pyrazol-3(5)-carbonsäure mit Cd^{2+}-Ionen vor.



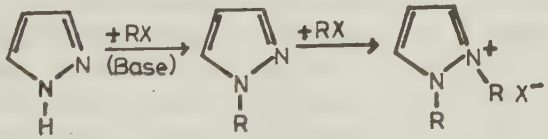
Auch bei den 1:1-Komplexen der Pyrazol-3(5).4-dicarbonsäure mit verschiedenen Me^{2+}-Ionen und bei dem 1:1-Cu^{2+}-Komplex des Pyrazolaldoxims-(3(5)) wird aufgrund der Elementaranalysen und IR-Spektren von SCHENCK eine koordinative Beteiligung des Iminostickstoffs diskutiert.

igegen wird bei den 2:1-Komplexen des 3(5)-Acetylpyrazols mit erschiedenen Me^{2+}-Ionen eine Abdissoziation des NH-Protons angenommen. Das Problem der Struktur dieser Verbindungen konnte doch nicht endgültig geklärt werden.



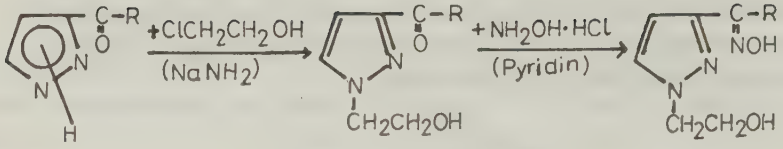
.2.1. Darstellung und Eigenschaften der 1-(ß-Hydroxyäthyl)-pyrazole

ls hydrophile Gruppe sollte in die Pyrazolderivate die Hydroxyhylgruppe eingebaut werden. Die Substitution des Iminoprotons on Pyrazolen erfolgt unter Basenkatalyse meist schon durch öchiometrische Umsetzung mit Alkylhalogeniden. Ein Überschuß Alkylierungsmittel kann zur Bildung quaternärer Salze führen.



JCHI[71] erhielt durch Umsetzung von Pyrazolen mit Natriumamid nd anschließender Alkylierung mit ß-Dimethylaminoäthylchlorid guten Ausbeuten 1-(ß-Dimethylaminoäthyl)-pyrazole. Nach dem leichen Verfahren waren durch Reaktion von 3(5)-Acetyl-[26] bzw. (5)-Benzoylpyrazol[72] mit Natriumamid und ß-Chloräthanol in ioxan die bisher nicht literaturbekannten 1-(ß-Hydroxyäthyl)--acetyl-pyrazol (IV) und 1-(ß-Hydroxyäthyl)-3-benzoyl-pyrazol(VI) ugänglich (Strukturaufklärung S.53). Sie konnten nach Abziehen es Lösungsmittels, mehrmaligem Auskochen des Rückstandes mit ceton, Filtrieren und zweimaliger Destillation des Filtrats in napp 50%igen Ausbeuten erhalten werden. Die Abtrennung von IV zw. VI aus dem Reaktionsgemisch konnte auch durch Säulenchromaographie (Kieselgel; Benzol/Äthanol 4:1) erfolgen. Die Isolieung des Ausgangsketons zeigte, daß die Umsetzung nicht vollstän-

dig war.



IV R = -CH_3 V

VI R = -C_6H_5 VII

IV konnte mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Pyridin in sein bisher unbekanntes Ketoxim (V) überführt werden (Ausbeute 77% d.Th.), wobei nach dem NMR-Spektrum nur eines der möglichen 2 Isomeren entstand. Die Struktur (syn oder anti) wurde nicht geklärt.

Bei der analog durchgeführten Oximierung von VI wurden nach zweimaliger säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, Methylenchlorid/Methanol 19:1) nur wenige Milligramm des bisher ebenfalls unbekannten Ketoxims VII aus der Reaktionsmischung isoliert, die zudem noch stark durch VI verunreinigt waren. Die Identifizierung erfolgte mit Hilfe des hochauflösenden Massenspektrums durch "peak-matching"(Vergleich des Peaks der unbekannten Masse mit einem nahegelegenen Referenzpeak mit genau bekannter Masse). Diese Präzisionsmassenbestimmung gestattete eindeutig die Zuordnung der Summenformel $C_{12}H_{13}N_3O_2$ zum Peak m/e 231,1008 (M^+, berechnet 231,1008) und des Fragments $C_{12}H_{12}N_3O$ zum Peak m/e 214,0993 ($(M-OH)^+$, berechnet 214,0980).

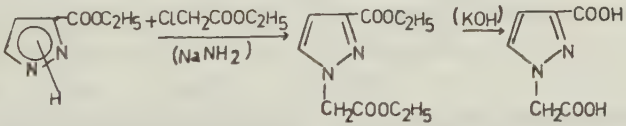
Die im Vergleich zu IV geringe Bildung des Ketoxims von VI stimmt mit den Beobachtungen von SCHENCK[27] überein, der nur das Oxim des 3(5)-Vinyl-5(3)-acetyl-pyrazols erhalten konnte. Das Benzoylderivat bildete unter den gleichen Reaktionsbedingungen kein Produkt.

Die wässrige Lösung von V bildete mit Metallacetat-Lösungen (Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} und Hg^{2+}) keine Niederschläge. Ob lösliche Komplexe vorlagen wurde nicht geklärt. Da im Harz für die Chelatbildung der Ankergruppe mit Metallionen nicht das Löslichkeitsprodukt, sondern die Komplexbeständigkeitskonstante von entscheidender Bedeutung ist, wurde versucht, als mo-

omeren Baustein das noch nicht beschriebene Ketoxim des 1-(ß-Hyroxyäthyl)-3-acetyl-5-vinyl-pyrazols zu synthetisieren. Dies geang jedoch nicht, denn schon bei der Aufarbeitung des Umsetzungsroduktes von 3(5)-Vinyl-5(3)-acetyl-pyrazol[26] mit Natriumamid und -Chloräthanol nach den verschiedensten Methoden fiel stets nur olymeres Produkt an.

.2.2. Darstellung und Eigenschaften der 1-Pyrazolylessigsäuren

ie Hydrophilie der Pyrazolderivate kann auch durch den Einbau er Essigsäuregruppierung erhöht werden. So führte die Substitution des Iminoprotons des Pyrazol-3(5)-carbonsäureäthylesters[26] urch Umsetzung mit Natriumamid und Chloressigsäureäthylester um nicht literaturbekannten 3-Äthoxycarbonylpyrazol-1-yl-essigäureäthylester (VIII, Strukturaufklärung S.51), der destillativ us dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden konnte. Durch alkalische Hydrolyse von VIII und anschließendes Ansäuern unter Eisühlung wurde die Disäure IX erstmalig erhalten.



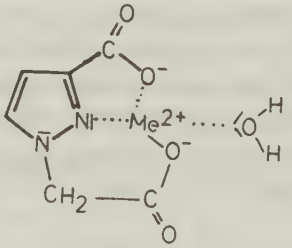
VIII IX

as NMR-Spektrum von IX (Lösungsmittel CD_3OD) beweist die Abspalung der Estergruppen, denn man findet in ihm nur noch die beiden ubletts (J=2,5Hz) der benachbarten Ringprotonen bei δ = 6,78 ppm nd δ = 7,69 ppm und das Singulett der Methylenprotonen bei δ = ,02 ppm.

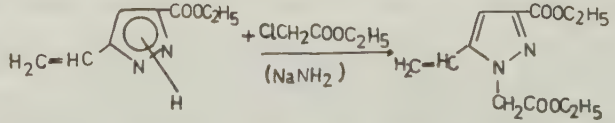
ie wässerige Lösung von IX zeigte mit Mg^{2+}-, Ca^{2+}-, Ba^{2+}-, Cu^{2+}-, o^{2+}-, Ni^{2+}- und Zn^{2+}-Ionen keine sichtbaren Reaktionen, mit d^{2+}-, Hg^{2+}- und Pb^{2+}-Ionen wurde Niederschlagsbildung beobachtet. ie aus den Elementaranalysen (Tab.5) der getrockneten Niederchläge zu ersehen ist, handelt es sich dabei um 1:1-Komplexe. bis 2 Mol Koordinationswasser konnten erst durch mehrstündiges rocknen über P_2O_5 im Hochvakuum bei 120°C entfernt werden.

ie weitgehend übereinstimmenden IR-Spektren zeigen, daß die omplexe eine sehr ähnliche Struktur besitzen müssen. Gegenüber

der freien Disäure IX fehlen die OH-Valenzschwingungen im Bereich 3200 bis 2500 cm^{-1} und die Carbonylabsorption bei 1705 cm^{-1}. Dafür findet man bei 1600 cm^{-1}(Cd^{2+}, Hg^{2+}) bzw. bei 1580 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} (Pb^{2+}) die asymmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylatanionen. Auch die hohen Schmelzpunkte und die Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Äthanol und DMF weisen auf den zumindestens teilweisen heteropolaren Charakter der Komplexe hin. Die koordinative Beteiligung des Ringheteroatoms würde zur Ausbildung je eines stabilen 5- und 6-Ring-Chelates führen, womit aber das Zentralatom koordinativ noch nicht abgesättigt wäre. Dies macht verständlich, daß das Koordinationswasser erst unter drastischen Trocknungsbedingungen entfernt werden konnte. Somit scheint den Metall-Komplexen von IX folgende Struktur zuzukommen:



Zur Darstellung des bisher unbekannten polymerisationsfähigen Monomeren X (Strukturaufklärung S.51) wurde 3(5)-Vinylpyrazol-5(3)-carbonsäureäthylester[26] mit Natriumamid und Chloressigsäureäthylester in Dioxan umgesetzt. X konnte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Benzol/Äthanol 9:1) aus dem Reaktionsgemisch in 53%iger Ausbeute als Öl isoliert werden, das allmählich erstarrte.

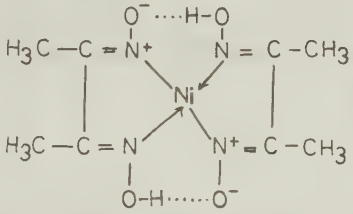


X

X ist bei 135°C im Hochvakuum (0,3 mm Hg) destillierbar, allerdings konnte nur wenig Substanz übergetrieben werden, da der größte Teil der Probe während der Destillation trotz Inhibitorzusatz polymerisierte. Auch beim Stehen an der Luft bei Zimmertemperatur polymerisierte X allmählich, dagegen war es im Kühlschrank unter N_2-Atmosphäre monatelang haltbar.

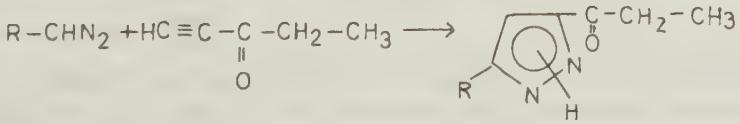
2.3. Darstellung und Eigenschaften der Dioxime

Das Chelatisierungsvermögen der Dioxime ist schon seit langem bekannt. So bildet Diacetyldioxim mit Ni^{2+}-Ionen in neutraler, essigsaurer und ammoniakalischer Lösung einen roten, sehr schwer löslichen Nickelkomplex (Nickelnachweis nach TSCHUGAEW). Der Komplex besitzt folgende planare Struktur, die durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde[73].



Von besonderem Interesse war es daher, das Dioxim (XV) des 3-(Pyrazol-3'(5')-yl)-propandion-(2,3) darzustellen und sein Komplexbildungsvermögen zu untersuchen. Um ein chelatbildendes Ionenaustauscherharz mit guten Quellungseigenschaften zu erhalten, sollte das entsprechende C-Vinylderivat (XVI), von dem infolge des Fehlens hydrophiler Gruppen nur eine geringe Quellfähigkeit zu erwarten war, mit p-DVB und einem hydrophilen Monomeren vernetzend copolymerisiert werden.

Die Dioxime XV und XVI waren nach folgendem Verfahren erstmals zugänglich. 1-Pentin-3-on[74] wurde mit DM bzw. VDM zu den bisher unbekannten Ketonen XI und XII umgesetzt, deren Struktur NMR-spektroskopisch gesichert wurde (Tab.4). So weist das NMR-Spek-



XI R = -H

XII R = -CH=CH$_2$

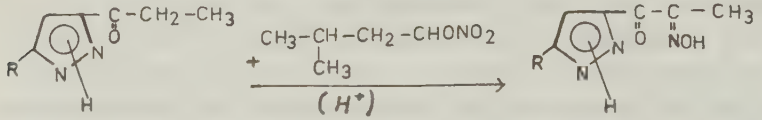
trum von XI zwei Dubletts der Pyrazol-Ringprotonen auf, die nur mit der angenommenen Struktur in Einklang gebracht werden können. Bei einer Substitution in 4-Stellung hätte nur ein Signal der Ringprotonen auftreten dürfen. Der Vergleich der chemischen Ver-

schiebung des C_4- und $C_{5(3)}$-Protons von XI mit dem Ringproton von XII zeigt, daß dieses Signal dem Proton am C-Atom 4 zuzuordnen ist. Die benachbarte Vinylgruppe beeinflußt die chemische Verschiebung kaum, was auch schon von SCHENCK[27] beobachtet wurde.

Tabelle 4: NMR-Spektren der Pyrazolylketone XI und XII in $CDCl_3$

Substanz	$C_{3(5)}$	C_4	$C_{5(3)}$
XI	δ = 1,21 ppm (t,3H) 2,97 (q,2H)	6,81 (d,1H) J= 2 Hz	7,67 (d,1H) J= 2 Hz
XII	1,18 (t,3H) 2,94 (q,2H)	6,82 (s,1H)	5,2-6,9 (ABX-System,3H)

Die Ketone XI und XII wurden in einer mit trockener HCl gesättigten Isoamylalkohol-Lösung durch Zugabe von Isoamylnitrit nitrosiert, wobei die Verbindungen zu den in der Literatur noch nicht beschriebenen Oximoketonen XIII und XIV tautomerisierten, wie die NMR-Spektren zeigten.

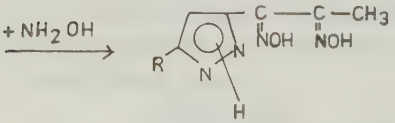


XI R=-H

XII R=-CH=CH$_2$

XIII

XIV



XV R=-H

XVI R=-CH=CH$_2$

Die Umsetzungen von XIII und XIV mit Hydroxylamin-Hydrochlorid in Pyridin führten zu den Dioximen XV und XVI, deren Bildung mit Hilfe der Massenspektren bewiesen wurde (XV m/e: 168 M^+; 151 $(M-OH)^+$; XVI m/e: 194 M^+; 177 $(M-OH)^+$).

Die wässerige Lösung von XV bildete mit Mg^{2+}-, Cu^{2+}-, Cd^{2+}- und Pb^{2+}-Ionen keine Niederschläge, beim Zusetzen von Zn^{2+}-, Hg^{2+}-, Co^{2+}- und Ni^{2+}-Ionen fielen wasserunlösliche Verbindungen an. Die Elementaranalysen (Tab.5) lassen sich dabei im Falle der Zn^{2+}-, Hg^{2+}- und Co^{2+}-Ionen am besten mit dem Vorliegen von 1:1-Komplexen vereinbaren, mit Ni^{2+}-Ionen dürfte sich der 2:1-Kom-

Tabelle 9: Zusammensetzung und Eigenschaften der [illegible]
Triazolderivate IX, XV, XXVI und XXX

Ligand	Metall	Farbe des Komplexes	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Formel	Analyse	C	H	N
IX	-	-	-	201(Z)	$C_6H_6N_2O_4$	Ber.	42,36	3,56	16,47
						Gef.	42,46	3,51	16,64
IX	Cd^{2+}	weiß	74,5	>315	$C_6H_4N_2O_4Cd$	Ber.	25,69	1,44	9,99
						Gef.	25,81	1,46	10,12
IX	Hg^{2+}	weiß	85,0	>315	$C_6H_4N_2O_4Hg$	Ber.	19,55	1,09	7,60
						Gef.	19,38	1,16	7,60
IX	Pb^{2+}	weiß	87,5	>315	$C_6H_4N_2O_4Pb$	Ber.	19,20	1,07	7,46
						Gef.	18,97	1,43	7,51
XV	-	-	-	231	$C_6H_8N_4O_2$	Ber.	42,86	4,80	33,32
						Gef.	42,96	4,82	33,10
XV	Zn^{2+}	weiß	30,4	>315	$C_6H_6N_4O_2Zn \cdot H_2O$	Ber.	28,88	3,23	22,45
						Gef.	28,98	2,59	21,37
XV	Hg^{2+}	weiß	50,7	>315	$C_6H_6N_4O_2Hg$	Ber.	19,65	1,65	15,28
						Gef.	19,35	1,61	14,74
XV	Co^{2+}	schwarz	41,2	>315	$C_6H_6N_4O_2Co$	Ber.	32,02	2,69	24,89
						Gef.	31,21	3,25	23,78
XV	Ni^{2+}	rostbraun	47,1	>315	$(C_6H_7N_4O_2)_2Ni \cdot 2H_2O$	Ber.	33,60	4,23	26,12
						Gef.	34,48	3,43	26,27
XXVI	-	-	-	151/4	$C_7H_8N_2O_4$	Ber.	45,66	4,38	15,21
						Gef.	45,77	4,19	15,33
XXVI	Hg	weiß	27,5	>340	$C_7H_6N_2O_4Hg_2$	Ber.	14,41	1,04	4,80
						Gef.	14,12	1,20	5,48
XXX	K^+	weiß	84,3	330/5(Z)	$C_6H_6N_3O_4K$	Ber.	32,28	2,71	18,82
						Gef.	32,23	2,65	18,87
XXX	Hg	weiß	34,2	>340	$C_6H_5N_3O_4Hg_2$	Ber.	12,33	0,86	7,19
						Gef.	11,74	0,81	7,24

plex (Ligand: Me^{2+}) gebildet haben. Das Koordinationswasser scheint nur beim Hg^{2+}-Komplex nach dem Trocknen über P_2O_5 bei 100°C im Hochvakuum vollständig entfernt worden zu sein.

Bei den IR-Spektren der Komplexe findet man in der fingerprint-Region keine gute Übereinstimmung. Gegenüber dem Spektrum des freien Liganden ist aber das Verschwinden der NH-Absorption zwischen 3100 und 3300 cm^{-1} und das Neuauftreten einer Bande um 1550 cm^{-1} (außer beim Hg^{2+}-Komplex) zu beobachten. Nach BLINC und HADŽI[75], die die IR-Spektren der Metallkomplexe des Diacetyldioxims eingehend untersuchten, handelt es sich dabei um die C=N-Schwingung. BURGER und RUFF[76] fanden, daß die Verschiebung dieser Absorptionsbande abhängig von dem Zentralatom ist. Bei den 3d-Übergangsmetallen stellten sie eine nahezu lineare Beziehung zwischen der Verschiebung der C=N-Bande zu niederen Frequenzen und der Abnahme der 3. Ionisierungspotentiale ($Me^{2+} \rightarrow Me^{3+}$) der Metallatome fest. Sie erklärten dies mit der Annahme, daß im Chelatring der Komplexe bei kleinerem Ionisierungspotential die Konjugation erhöht wird, da sich die d-Elektronen der Zentralatome leichter mit den unbesetzten π-Orbitalen des Liganden überlappen können (Me $\rightarrow$ N=C-Donor-π-Bindung). Auch bei den Co^{2+}-, Ni^{2+}- und Zn^{2+}-Komplexen von XV wurde diese Abhängigkeit festgestellt (Tab.6). Das weist auf die Teilnahme von mindestens einer Oximgruppe an der Komplexbildung hin.

Tabelle 6: Die Abhängigkeit der C=N-Frequenzen von den ($Me^{2+} \rightarrow Me^{3+}$)-Ionisierungspotentialen der Metallatome

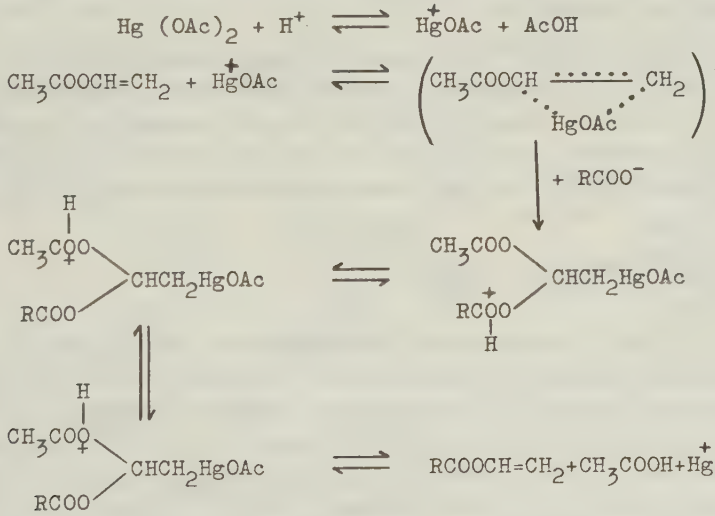
Metallatom	Co	Ni	Zn
3.Ionisierungspotential(eV)	33,49	35,16	39,7
ν C=N (cm^{-1})	1550	1560	1572

Ob und in welcher Form die zweite Oximgruppe beteiligt ist konnte nicht geklärt werden. Das Verschwinden der NH-Absorption legt die Beteiligung des heterocyclischen Iminostickstoffs an der Chelatbildung nahe. Dagegen spricht, daß sich die IR-Spektren der Komplexe von XV sehr deutlich von den Spektren der Metall-Komplexe der Ketoxime des 4-Acetylpyrazols unterscheiden. Auch

das Vorliegen einer polymeren Struktur wäre zu diskutieren, da das Zentralatom in den 1:1-Komplexen koordinativ stark ungesättigt ist.

3. N-Vinylierung von Pyrazol- und v-Triazolcarbonsäureestern

Die N-Vinylierung von stickstoffhaltigen Heterocyclen ist seit einiger Zeit literaturbekannt und kann u.a. durch Umsetzung mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilberacetat und Oleum erfolgen[28)77-80)]. Der Mechanismus der Umvinylierung ist am Beispiel von Carbonsäuren mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und kinetischer Messungen eingehend untersucht worden, wobei auch Zwischenprodukte isoliert werden konnten[81-86)]. Er wird wie folgt angenommen:



Die Umvinylierung mit Stickstoffverbindungen dürfte nach einem analogen Mechanismus verlaufen.

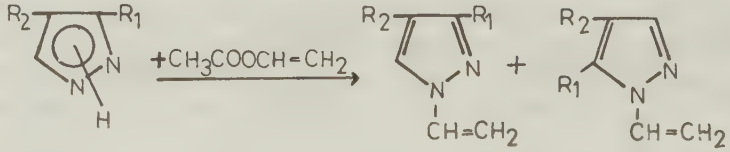
In unserem Arbeitskreis wurden nach dem oben angegebenen Verfahren N-vinylierte Imidazolcarbonsäureester dargestellt[28)], deren Copolymerisation mit p-DVB nach der anschließenden Verseifung der Estergruppen zu chelatbildenden Ionenaustauscherharzen mit N-substituierten Imidazolcarbonsäuren als Ankergruppen führte[23)]. Die Untersuchungen sollten auf N-vinylierte Pyrazol- und v-Triazolcarbonsäureester ausgedehnt werden. Es sollte geprüft werden, ob die geringere Basizität des Pyrazols bzw. v-Triazols gegenüber dem

Imidazol eine Verminderung des Metallionenaufnahmevermögens der Harze zur Folge hat.

3.1. Darstellung von N-Vinylpyrazolcarbonsäureestern

N-Vinylpyrazolderivate sind schon nach verschiedenen Verfahren dargestellt worden. So beschreibt TROFIMENKO[87] einen allgemeinen Syntheseweg für 1-Pyrazolyl-olefine durch Erhitzen von geminalen Bis-(1-Pyrazolyl)-alkanen auf 200-220°C in Gegenwart von 1g/mol p-Toluylsulfonsäure und anschließender Destillation der Produkte. N-Vinylpyrazol konnte von GRANDBERG und SHAROVA sowohl durch Behandlung von 1-(ß-Hydroxyäthyl)-pyrazol mit KOH bei 220°C[88] als auch durch Umvinylierung von Pyrazol mit Vinylacetat[78] erhalten werden.

Über die N-Vinylderivate von Pyrazol-3(5)-carbonsäureäthylester und Pyrazol-3(5).4-dicarbonsäuredimethylester wurde noch nicht berichtet. Die Darstellung dieser Verbindungen gelang durch mehrstündiges Refluxieren der Pyrazolester mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilberacetat und Oleum (Strukturaufklärung S.49).XVII



XVII R_1=-$COOC_2H_5$, R_2=-H XVIII

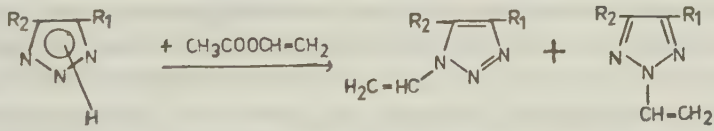
XIX R_1=R_2=-$COOCH_3$ XX

und XVIII konnten durch Destillation oder durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Benzol/Äthanol 9:1) getrennt werden, XIX wurde in 58%iger Ausbeute durch fraktionierte Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Das Strukturisomere XX wurde nicht erhalten (Strukturaufklärung S.51). Wie orientierende Vorversuche zeigten, waren die Verbindungen XVII bis XIX polymerisierbar.

3.2. Darstellung von N-Vinyl-v-triazolcarbonsäureestern

v-Triazolcarbonsäureester, die durch olefinische Gruppen am

-Atom 1 substituiert sind, wurden in jüngster Zeit von mehreren utoren dargestellt. Die Synthese gelang durch Cycloadditions-eaktionen von substituierten Vinylaziden mit Acetylenestern[89], urch Umsetzung der Natriumsalze von v-Triazolcarbonsäureestern it Acryloyl- oder Methacryloylchlorid[90] und durch katalytische -Vinylierung der v-Triazolcarbonsäureester mit Acetylen[91)92)]. -Vinyl-v-triazolcarbonsäuremethylester sind noch nicht be-chrieben worden. Ihre Darstellung erfolgte durch mehrstündiges efluxieren von v-Triazol-4-carbonsäuremethylester[36] bzw. -Triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylester[93] und Vinylacetat in egenwart von Quecksilberacetat und Oleum. Sie führte zu den rodukten XXI, XXII und XXIV, deren Struktur NMR-spektroskopisch esichert werden konnte (Strukturaufklärung S.50).



XXI R_1=-COOCH$_3$ XXII
R_2=-H

XXIII R_1=R_2=-COOCH$_3$ XXIV

XI und XXII wurden durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Ben-ol/Äthanol 4:1) getrennt, das dritte mögliche Strukturisomere urde nicht erhalten. Beim Diester fällt die Nichtbildung des someren XXIII auf. Auch beim entsprechenden Pyrazolderivat konn-e nur eines der beiden möglichen Strukturisomeren, nämlich XIX, soliert werden. Sterische Gründe dürften dafür jedoch nicht al-ein maßgebend sein, da sich sonst auch nicht XVIII hätte bilden ürfen.

ie Polymerisierbarkeit der Verbindungen XXI, XXII und XXIV wur-le durch orientierende Vorversuche festgestellt.

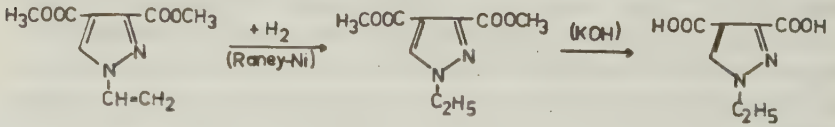
5.3 Darstellung und Eigenschaften von N-alkylierten Pyrazol- und v-Triazol-dicarbonsäuren

ie beabsichtigte Copolymerisation der Vinylderivate XIX bzw. XXIV mit p-DVB führt nach der anschließenden Verseifung der Ester-gruppen zu chelatbildenden Ionenaustauscherharzen. Um Kenntnisse

über die Eigenschaften der Ankergruppen zu erhalten, sollten als Modellsubstanzen eine 1-Alkyl-pyrazol-3.4-dicarbonsäure und eine 2-Alkyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäure dargestellt und mit Metallionen umgesetzt werden. Die Struktur der dabei eventuell anfallenden wasserunlöslichen Komplexe sollte informatorisch aufgrund der Analyse und IR-Spektren gedeutet werden. Eine weitergehende Untersuchung des komplexchemischen Verhaltens der monomeren Ankergruppe hätte den Rahmen dieser Arbeit gesprengt.

Die 1-Methylpyrazol-3.4-dicarbonsäure ist bekannt[94)95)], über ihr Komplexbildungsverhalten mit Übergangsmetallen wurde nicht berichtet. Die Darstellung der Säure kann durch Methylierung des Diäthyldiesters mit Natriummethanolat und Methyljodid und anschließender Verseifung erfolgen. Jedoch ist die Trennung des bei der Methylierung entstandenen Isomerengemisches, bei dem beide Isomeren zu etwa gleichen Teilen gebildet werden, sehr aufwendig. Auch die Methylierung des Dimethylesters mit Diazomethan führt zu dem nur sehr schwierig zu trennenden Isomerengemisch[96)].

Deshalb wurde die erstmalig und mit guten Ausbeuten zugängliche N-Vinylverbindung XIX (S.39)mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel zum bisher unbekannten 1-Äthylpyrazol-3.4-dicarbonsäuredimethylester (XXV) hydriert, der bei 109-114° C/1 mm aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden konnte. Im NMR-Spektrum von XXV (Lösungsmittel CCl_4) findet man die Resonanz-Signale der Äthylprotonen als Triplett bei δ = 1,46 ppm und als Quadruplett bei δ = 4,16 ppm.



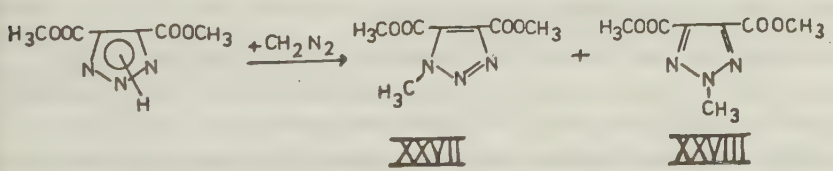
XIX XXV XXVI

Über den strukturisomeren 1-Äthyl-4.5-dicarbonsäuredimethylester ist bereits von EIDEBENZ und KOULEN[97)] berichtet worden. Diese Autoren hatten Pyrazol-3.4-dicarbonsäuredimethylester äthyliert und konnten durch Vakuumdestillation aus dem Isomerengemisch nur die höher siedende Fraktion (Kp. 204-207° C/20 mm) in reiner Form abtrennen, der sie aufgrund physikalischer Eigenschaften die obi-

ge Struktur zuordneten. Diese wird durch den Vergleich mit dem Siedepunkt von XXV (Kp. 109-114° C/1 mm ≙ ca. 170-180° C/20 mm) bestätigt.

Durch alkalische Verseifung von XXV war erstmals die 1-Äthylpyrazol-3.4-dicarbonsäure (XXVI) zugänglich. Sie fiel beim Ansäuern der eisgekühlten alkalischen Lösung mit konzentrierter Salzsäure als grauer Niederschlag an.

Auch bei den Versuchen zur Darstellung einer 2-Alkyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäure wurde ähnlich verfahren. Zuerst wurde versucht, 2-Methyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäure durch Verseifung des Dimethylesters XXVIII zu erhalten. Dieser war durch Methylierung des v-Triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylesters mit Diazomethan zugänglich und konnte durch dreimalige säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel; Benzol/Äthanol 9:1) von dem 1-Methyl-Isomeren XXVII getrennt werden.



XXVII XXVIII

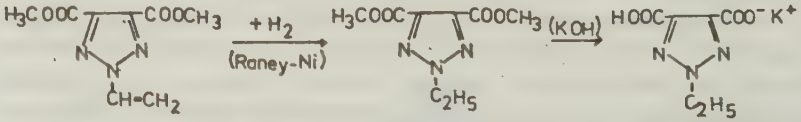
Der Strukturbeweis erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Bei XXVII (F.63° C) findet man im NMR-Spektrum (CCl_4) drei Resonanzsignale (Singuletts) mit gleicher Intensität bei δ = 3,91 ppm, δ = 3,94 ppm und δ = 4,24 ppm, XXVIII(F. 84/6° C) zeigt dagegen nur zwei Singuletts mit dem Intensitätsverhältnis 2:1 bei δ = 3,90 ppm und δ = 4,25 ppm (CCl_4), die sich auch durch Zugabe von Verschiebungsreagenz (S.46) nicht weiter aufspalten lassen. Daraus folgt, daß es sich bei XXVII um das 1-Methyl-Isomere handeln muß, da sich nur bei ihm die drei Methylgruppen in verschiedener chemischer Umgebung befinden und demzufolge drei Signale ergeben. Bei XXVIII sind die Methylester-Protonen äquivalent und zeigen deshalb nur ein Signal, das eine doppelt so große Intensität aufweist wie das Signal der N-CH_3-Protonen.

Über die N-Methyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylester ist bereits berichtet worden. OLIVERI-MANDALA und COPPOLA[98)99)] erhielten sie aus der Dicarbonsäure durch Methylierung mit Diazomethan, wobei sie allerdings die Isomeren nicht aus dem anfal-

lenden Gemisch (F.55-60° C) isolierten. GRYSKIEWICZ-TROCHIMOVSKI und KOTKO[100)101)] glaubten, durch N-Methylierung des 4.5-Dicyan-v-triazols, anschließender Verseifung und Veresterung der Dicarbonsäure mit Methanol das 1-Methyl-Isomere XXVII erhalten zu haben. Der angegebene Schmelzpunkt von 83,5-84° C zeigt jedoch, daß es sich dabei um die 2-Methylverbindung gehandelt haben muß. YAMADA et al.[102)] stellten das 1-Methylderivat durch Veresterung der v-Triazol-4.5-dicarbonsäure mit Methanol dar (Ausb. 14,9 %). Diese Struktur konnte aufgrund des angegebenen Schmelzpunktes (F.64/5° C) bestätigt werden.

Für die Darstellung größerer Substanzmengen, wie sie für die Untersuchung des Komplexbildungsvermögens der durch Verseifung von XXVIII zugänglichen 2-Methyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäure benötigt wurden, war die Umsetzung des v-Triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylesters mit Diazomethan nicht geeignet. Dazu waren die Ausbeute an XXVIII zu gering (20 %) und die Trennung des anfallenden Isomerengemisches zu aufwendig.

Deshalb wurde der 2-Vinyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylester (XXIV), der in über 80 %iger Ausbeute durch Umvinylierung erstmals zugänglich war (S.40), mit Wasserstoff zu der bisher gleichfalls unbekannten Äthylverbindung XXIX hydriert. Als Hydrierungs-Katalysator diente Raney-Nickel. XXIX konnte durch Destillation leicht aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden (Ausb. 80,2 %). Das NMR-Spektrum von XXIX (CCl_4) weist bei δ = 1,63 ppm das Triplett und bei δ = 4,51 ppm das Quadruplett der Äthylprotonen auf. Die 6 äquivalenten Methylesterprotonen erscheinen bei δ = 3,90 ppm als Singulett.



XXIV XXIX XXXI

XXIX konnte durch mehrstündiges Refluxieren mit KOH verseift werden. Das Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung auf pH≈1 führte zur Bildung eines weißes Niederschlages, der aus Wasser umkristallisiert wurde. Wie Flammenfärbung und Analy-

se (Tab.5) zeigten, handelt es sich bei dem Niederschlag um das Kaliumhydrogensalz (XXXI) der 2-Äthyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäure. Auch bei der alkalischen Hydrolyse des 2-Methyl-v-triazol-4.5-dicarbonitrils wurde von den Autoren[103] nach dem Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure das Kaliumhydrogensalz der Disäure erhalten.

Die wässrigen Lösungen von XXVI und XXXI zeigen bei Zugabe von Hg^{2+}-Ionen Niederschlagsbildung, mit Mg^{2+}-, Co^{2+}-, Cu^{2+}-, Ni^{2+}- bzw. Zn^{2+}-Ionen werden keine Ausfällungen beobachtet. Das Vorliegen löslicher Komplexe ist möglich. Die Analysen der Niederschläge zeigen, daß es sich dabei um 2:1-Verbindungen (Hg:Ligand) handeln muß. Das ist nicht befriedigend zu erklären, denn OH^--Ionen, wie sie bei Hg^{2+}-Verbindungen aus Elektroneutralitätsgründen hätten auftreten müssen, kommen aufgrund der Unlöslichkeit der Verbindungen in salpetersaurem Medium nicht in Betracht. Auch Mercurierungsreaktionen dürften unter den Reaktionsbedingungen ausgeschlossen sein, außerdem besitzt XXX keine freie Ringposition. Die Reduktion

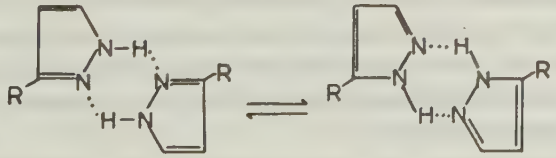
$$2\ Hg^{2+} + 2\ e \rightleftharpoons (Hg)_2^{2+} \qquad E_o = 0{,}920\ V$$

ist ebenfalls nicht einsichtig, da keine Reduktionsmittel anwesend waren.

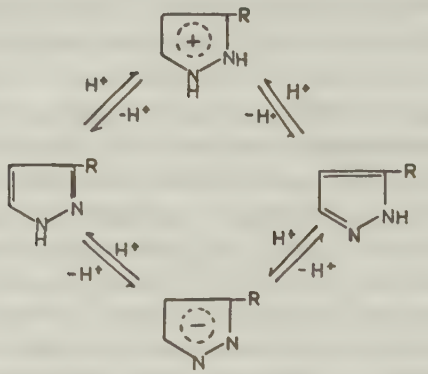
Die hohen Schmelzpunkte der Verbindungen weisen auf ihren heteropolaren oder polymeren Charakter hin. In den IR-Spektren fehlen die OH-Brückenbindungen und die Carbonylbanden der Disäuren, dafür tritt um 1600 cm^{-1} die Absorption des Carboxylatanions neu auf.

4. Strukturbeweise für die dargestellten N-substituierten Pyrazol- und v-Triazolderivate

Schon lange ist bekannt, daß bei am N unsubstituierten Pyrazolen die 3- und 5-Stellung identisch sind[104)105)]. Der Grund dürfte entweder im Vorliegen von NH-Brücken[106] oder in der Tatsache zu

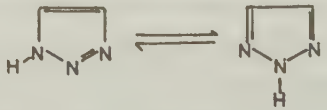


finden sein, daß die Pyrazol-Tautomeren bei Protonierung das gleiche Kation bzw. bei Behandlung mit Alkali das gleiche Anion bilden[107].



Daraus folgt, daß bei C-substituierten Pyrazolen die Substitution am Stickstoff zu zwei Isomeren führen kann.

Ein ähnliches Verhalten zeigt v-Triazol, das in verdünnter Lösung im Gleichgewicht sowohl das 1H- als auch das 2H-Tautomere enthält[108].



Bei 4.5-disubstituierten v-Triazolen, in denen die 4- und 5-Substituenten verschieden sind, können demzufolge durch Substitution am N alle drei möglichen Isomeren entstehen, bei den durch gleiche Gruppen 4.5-disubstituierten Triazolen entsprechend nur zwei Isomere.

Der Strukturbeweis für die letzteren ist einfach (S.42). So findet man z.B. im NMR-Spektrum von XXIV sowohl bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel wie CCl_4, Aceton-d_6 und Benzol-d_6 als auch bei Zugabe von Verschiebungsreagenz stets nur ein Signal für die 6 Methylprotonen. Das zeigt, daß die beiden Methylgruppen die gleiche chemische Umgebung haben und beweist eindeutig den Sitz der Vinylgruppe am N-Atom 2.
Die Strukturaufklärung für die N-Isomeren der Pyrazole bzw. der

durch zwei verschiedene Gruppen 4.5-disubstituierten v-Triazole erfolgte vorwiegend mit Hilfe von NMR-Verschiebungsreagenzien[109-111]. Diese bilden über die koordinativ nicht abgesättigten Zentralatome mit Molekülen, die ein einsames Elektronenpaar z.B. an einem Sauerstoff- oder Stickstoffatom besitzen, einen Komplex. In diesem Komplex tritt zusätzlich zum äußeren Magnetfeld ein durch den Paramagnetismus des Zentralions hervorgerufenes Feld auf und bewirkt die Verschiebung der Resonanzsignale der Ligandenprotonen. Die beobachteten Signalverschiebungen sind abhängig von der Stabilität des gebildeten Komplexes sowie von der Substratkonzentration und der Menge an zugesetztem Verschiebungsreagenz. Infolge des raschen Austauschs zwischen freiem und komplex gebundenem Substrat treten für die Ligandenprotonen gemittelte Signale auf. Die beobachteten Signalverschiebungen sind aber auch abhängig von der Geometrie des gebildeten Komplexes. Dabei erfahren Protonen mit einem geringeren Abstand R zum Zentralatom eine stärkere Verschiebung als weiter entfernte, wobei

$$(\delta-\delta_o) \sim \frac{1}{R^3}$$ ist.

δ = gemessene chemische Verschiebung

δ_o = chemische Verschiebung ohne Zusatz von Verschiebungsreagenz (Nullspektrum)

R = Abstand zwischen dem betrachteten Proton und dem Zentralatom.

Um trotz dieser unterschiedlichen Verschiebungen eine korrekte Zuordnung der Signale zu ermöglichen, fügt man das Verschiebungsreagenz portionsweise der Substrat-Lösung hinzu und registriert nach jeder Zugabe das Spektrum.

Aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen den relativen Verschiebungen zweier Signale einer Verbindung im Falle der Bildung nur eines Komplexes, kann man nach einem neueren Auswertungsverfahren[112] die chemischen Verschiebungen der Ligandenprotonen gegen ein aus dem Gesamtspektrum ausgewähltes Bezugssignal auftragen, dessen Identifizierung in allen Spektren eindeutig möglich ist. Die sich dabei ergebenden Geraden haben verschiedene relative Steigungen $\tan\alpha$ (=LIS-Wert), die Rückschlüsse auf die Geometrie des Moleküls und damit auf die Struktur zulassen. Das

Bezugssignal hat - wie sich trivial ergibt - immer den LIS-Wert 1,00, dem Zentralatom näher liegende Protonen haben größere, entfernter liegende Protonen haben kleinere LIS-Werte.

Da bei den untersuchten Pyrazol- und v-Triazolderivaten mindestens zwei zur Komplexbildung befähigte Zentren vorliegen, wurden zur besseren Abschätzung der Verschiebungseffekte als Modellsubstanzen 1-Methylpyrrol-2-carbonsäuremethylester[113] und 1-Vinylpyrazol[78] vermessen. Es wurde festgestellt, daß die LIS-Werte der Protonen an den C-Atomen 4 und 5 etwa gleich groß sind. Sie sind aber nur knapp halb so groß wie die LIS-Werte der dem Zentralatom näher liegenden Protonen am C-Atom 3 bzw. am N-Substituenten (Abb.1). Das bedeutet, daß trotz der unterschiedlichen komplexbildenden Zentren sich beide Modellsubstanzen in ihrem Verhalten gegenüber dem Verschiebungsreagenz sehr ähneln und keine zusätzlichen Effekte zu beachten sind.

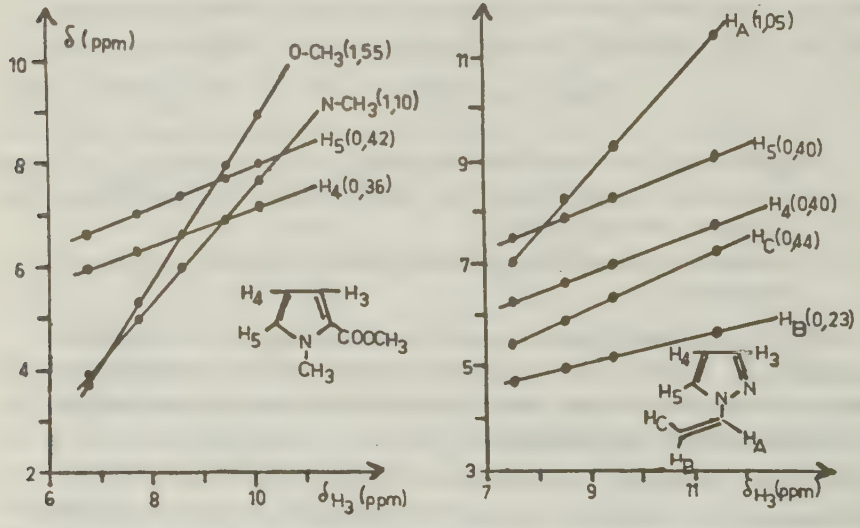


Abb.1: Ermittlung der LIS-Werte (Angaben in Klammern) der Protonen von 1-Methylpyrrol-2-carbonsäuremethylester und 1-Vinylpyrazol (Lösungsmittel CCl_4; Verschiebungsreagenz $Eu(fod)_3$)

Im Fall der beiden isomeren N-Vinylpyrazol-3(5)-carbonsäureäthylester XVII und XVIII zeigen die LIS-Werte (Abb.2), daß die Komplexbildung sowohl an der Estergruppierung als auch am N-Atom erfolgt. Allerdings erfolgt sie nicht gleichzeitig an

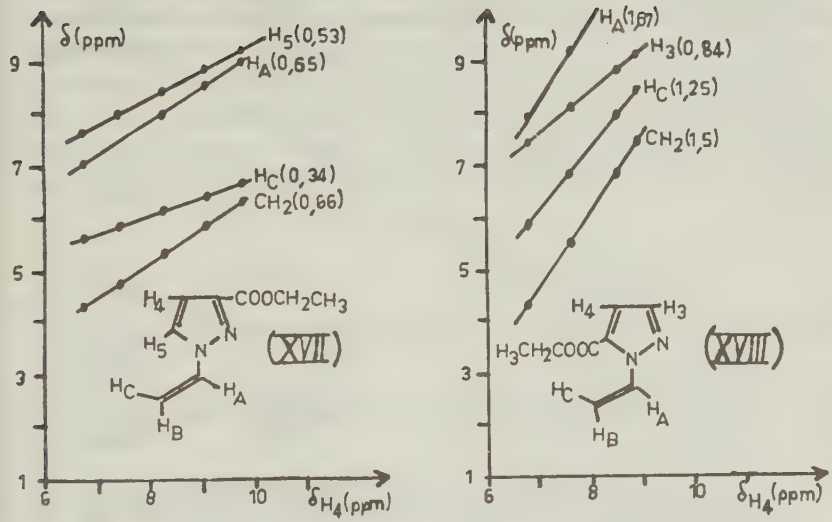


Abb.2: Ermittlung der LIS-Werte der Protonen der N-Vinylpyrazol-3(5)-carbonsäureäthylester XVII und XVIII (CCl_4; $Eu(fod)_3$)

beiden, denn in diesem Fall hätte sich keine Gerade ergeben dürfen. Beim Isomeren XVIII sind die LIS-Werte des C_3- und C_4-Protons etwa gleich groß. Dahingegen ist bei XVII der LIS-Wert des C_4-Protons etwa doppelt so groß wie der des C_5-Protons. Daraus kann man schließen, daß die beiden Ringprotonen von XVIII von den Zentralatomen der beiden möglichen Komplexe im Mittel etwa gleich weit entfernt sind, bei XVII hingegen das C_4-Proton im Vergleich zum C_5-Proton näher an den Zentralatomen liegen muß. Das läßt sich nur mit den vorgeschlagenen Strukturen in Einklang bringen.

Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn man die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Ringprotonen von XVII und XVIII von verschiedenen Lösungsmitteln betrachtet (Abb.3). ELGUERO und JACQUIER[114] hatten empirisch gefunden, daß bei N-substituierten Pyrazolen nur die chemische Verschiebung des C_5-Protons erheblich von der Art des Lösungsmittels abhängig ist. Dieser Befund wurde von anderen Autoren bestätigt[96)115)].

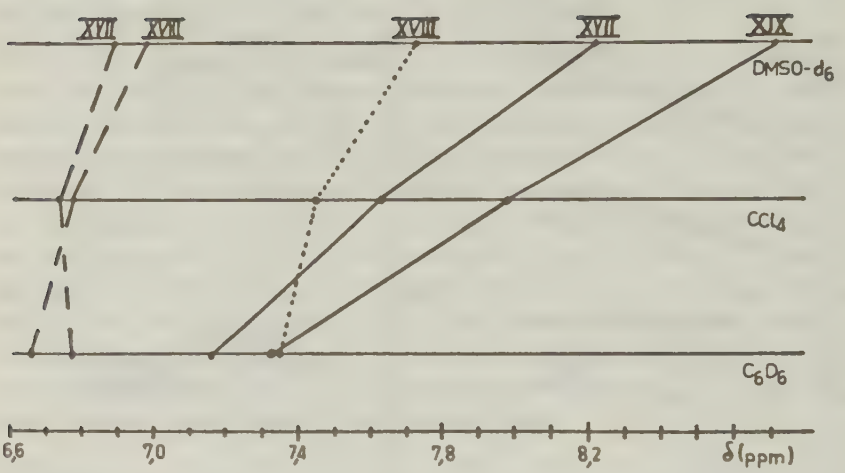


Abb.3: Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Pyrazol-Ringprotonen von XVII, XVIII und XIX (H_3 ·····; H_4 - - - ; H_5 ———)

Auch die gemessene geringere chemische Verschiebung δ des Vinylprotons H_A von XVII gegenüber XVIII stützt die Strukturzuordnung (Tab.7).

Tabelle 7: Chemische Verschiebung δ (ppm) des Vinylprotons H_A von XVII und XVIII in versch. Lösungsmitteln

	C_6D_6	CCl_4	DMSO-d_6
XVII	6,76	7,05	7,25
XVIII	8,15	7,99	7,97

Durch den Anisotropieeffekt der benachbarten Carbonylgruppe ist das Vinylproton H_A des Isomeren XVIII stärker entschirmt als H_A von XVII und erscheint demzufolge bei tieferem Feld. Der Anisotropieeffekt der Carbonylgruppen wurde schon von L.BIRKOFER[116] und SMETS[117] als Kriterium zur Klärung der Struktur der isomeren N-Acetyl-v-triazole herangezogen.

Er ist auch hilfreich bei der Strukturzuordnung der beiden bei der N-Vinylierung von v-Triazol-4-carbonsäuremethylester erhaltenen Isomeren XXI und XXII. Da die chemische Verschiebung des

Vinylprotons H_A im Nullspektrum (ohne Zusatz von Verschiebungsreagenz) bei XXI (δ = 7,39 ppm; $CDCl_3$) und XXII (δ = 7,36 ppm; $CDCl_3$) praktisch gleich groß ist, kann sich H_A nicht in unmittelbarer Nachbarschaft der Estergruppe befinden. Das C_5-Proton des Isomeren XXII hat einen fast doppelt so großen LIS-Wert wie das C_5-Proton von XXI (Abb.4). Das bedeutet, daß sich dieses Proton bei XXII im Mittel näher an den Zentralatomen der möglichen Komplexe befindet als bei XXI, was zu den vorgeschlagenen Strukturen führt.

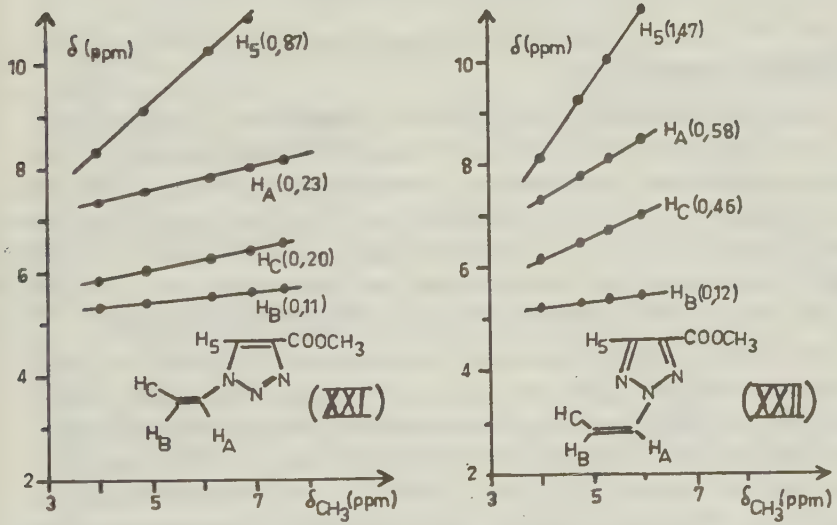


Abb.4: Ermittlung der LIS-Werte der Protonen der N-Vinyl-v-triazol-4-carbonsäuremethylester XXI und XXII ($CDCl_3$; $Eu(fod)_3$)

Diese Zuordnung wird gestützt durch die sehr ähnlichen LIS-Werte (Tab.8) der Vinylprotonen von XXII und von dem in seiner Struktur eindeutig festgelegten 2-Vinyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylester (XXIV, S.45), die eine ähnliche Geometrie der Verbindungen wahrscheinlich machen.

Außerdem findet man im MS-Spektrum von XXII im Gegensatz zu XXI keinen $(M-28)^+$-Peak. Bei 1H-v-Triazolen wird über die primäre Abspaltung von Stickstoff (M^+-28) in den Massenspektren berich-

Tabelle 8: LIS-Werte der Protonen von XIX, XXI, XXII und XXIV ($CDCl_3$)

	H_A	H_B	H_C	H_5	CH_3
XIX	0,54	0,29	0,44	0,95	1,00/0,88
XXI	0,23	0,11	0,20	0,87	1,00
XXII	0,58	0,12	0,46	1,47	1,00
XXIV	0,53	0,29	0,48	-	1,00

tet[118)119)]. Die isomeren 2H-v-Triazole unterliegen nicht dieser Fragmentierung[120)].

Die fast übereinstimmenden LIS-Werte (Tab.8) der Vinylprotonen von XXIV und dem bei der N-Vinylierung von Pyrazol-3.4-dicarbonsäuredimethylester entstandenen Isomeren XIX weisen auf eine ähnliche Geometrie dieser Verbindungen hin und führen zur vorgeschlagenen Struktur. Diese wird gestützt durch die Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Ringprotons von XIX (Abb.3) die für dieses Proton die C_5-Position wahrscheinlich macht.

Bei dem 3-Äthoxycarbonylpyrazol-1-yl-essigsäureäthylester (VIII) findet man für das C_4-Proton einen fast doppelt so großen LIS-Wert (Abb.5) wie für das C_5-Proton. Daraus folgt, daß sich das C_4-Proton im Mittel näher an den Zentralatomen der beiden möglichen Komplexe befindet als das C_5-Proton, was sich nur mit der angegebenen Struktur erklären läßt. Auch die Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung des C_5-Protons (Abb.6) spricht für diese Struktur.

Die LIS-Werte von X, dem C-Vinylderivat von VIII, stimmen mit den LIS-Werten von VIII praktisch völlig überein (Abb.5) und weisen auf die gleiche Struktur dieser Verbindungen hin. Auch die sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen der N-CH_2-Protonen von X (δ_{N-CH_2} = 4,90 ppm; $CDCl_3$) und VIII (δ_{N-CH_2} = 4,96 ppm; $CDCl_3$) zeigen, daß bei X der Substituent am N-Atom nicht in direkter Nachbarschaft zur Estergruppierung am C_3-Atom stehen kann, da sonst durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe eine stärkere Entschirmung der N-CH_2-Protonen zu erwarten wäre.

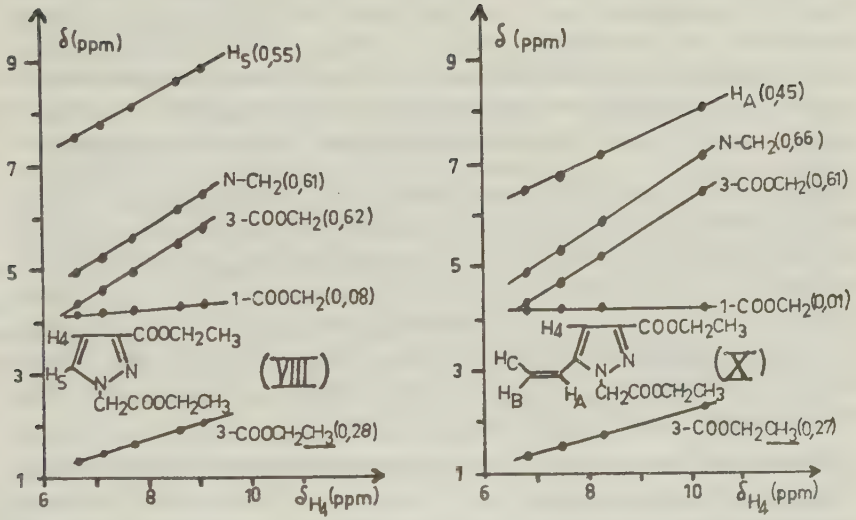


Abb.5: Ermittlung der LIS-Werte der Protonen der 4-Pyrazolyl-essigsäureäthylester VIII und X (CCl_4; $Eu(fod)_3$)

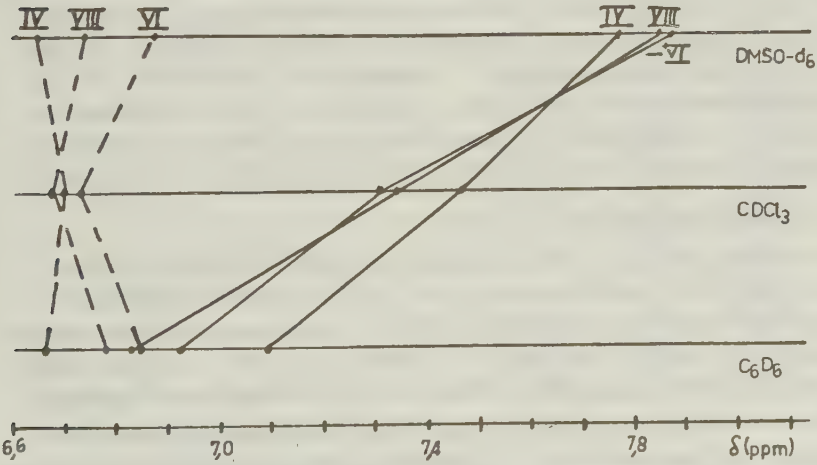


Abb.6: Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Pyrazol-Ringprotonen von IV, VI und VIII (H_4 - - - ; H_5 ———)

Die Auftragung der chemischen Verschiebung der Ligandenprotonen gegen ein Bezugssignal bei unterschiedlicher Konzentration an Verschiebungsreagenz ergibt im Fall der N-(ß-Hydroxyäthyl)-pyrazolderivate IV und VI keine Geraden. Somit ist die Voraussetzung zur Bestimmung der LIS-Werte, nämlich der lineare Zusammenhang zwischen den relativen Verschiebungen zweier Signale einer Verbindung durch Bildung nur eines Komplexes, nicht mehr gegeben.

Deshalb konnte die Strukturzuordnung von IV und VI nur mit Hilfe der Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Pyrazol-Ringprotonen (S.48) vorgenommen werden. Wie aus Abb.6 zu ersehen ist, findet man sowohl bei IV als auch bei VI ein Ringproton, bei dem die Lage des Resonanzsignals im ^{1}H-NMR-Spektrum sehr stark lösungsmittelabhängig ist. Das zeigt, daß sich dieses Proton im Pyrazolring jeweils an dem C-Atom 5 befindet und führt zu den angegebenen Strukturen von IV und VI.

5. Polymerisationsverhalten der dargestellten Vinylpyrazol- und Vinyl-v-triazolderivate

TROFIMENKO[87] und MANECKE und SCHENCK[22] berichteten neben anderen Autoren über die radikalische Polymerisation einer größeren Anzahl von N-Vinyl- bzw. C-Vinylpyrazolverbindungen. Poly-v-triazole waren durch Polymerisation von Acetylenaziden ($HC{\equiv}C\text{-}X\text{-}N_3$)[121] und durch polymeranaloge Umsetzung von Polyvinylchlorid mit Natriumazid und Phenylacetylen[122] zugänglich. Sie konnten auch durch Polymerisation von Vinyl-v-triazolen erhalten werden. Besonders die radikalische Polymerisation von N-Vinyl-v-triazolcarbonsäureestern ist vor kurzem eingehend untersucht worden[92].

5.1. Homopolymerisation

Um zu sehen, ob die erstmalig dargestellten Vinylverbindungen III, X, XVI, XVII, XVIII, XIX, XXI, XXII und XXIV radikalisch polymerisierbar sind, wurde mit ihnen ein informatorischer Handversuch nach RAMLOW[123] durchgeführt. Dazu wurde eine geringe Menge des Monomeren in wenig DMF gelöst und die Lösung nach Zugabe einer Spatelspitze Azo-bis-isobutyronitril (ABN) im offenen Reagenzglas 15 Minuten auf 80° C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die teils schon viskose Lösung unter Umschütteln in eine Mischung von 20 ml Methanol mit 2-3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gegeben. Außer dem Dioxim XVI bildeten dabei alle eingebrachten

Proben einen klebrigen Niederschlag. Das beweist die radikalische Polymerisation der Verbindungen, denn im Blindversuch (ohne ABN-Zusatz) lösten sich alle Monomeren glatt in dem Methanol-Schwefelsäure-Gemisch.

Um genauere Angaben über Menge und Zusammensetzung der Homopolymerisate zu erhalten, wurden die Monomeren (außer III und XXI, von denen zu wenig Substanz vorhanden war) unter Sauerstoffausschluß nach folgendem Verfahren polymerisiert: Substanz, Initiator und Lösungsmittel wurden in ein Bombenrohr gebracht und die Luft durch Evakuieren und Spülen mit Reinststickstoff verdrängt. Anschließend wurde das evakuierte Bombenrohr zugeschmolzen und bei 60 bzw. 80° C polymerisiert. Nach Öffnen der Ampulle wurden die gallertigen Produkte durch Extraktion mit Methanol oder durch Umfällen gereinigt. In Tabelle 9 sind die Zusammensetzungen der erhaltenen Homopolymeren und die Ausbeuten angegeben. Die Ausbeuten sind aufgrund der verschiedenen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen nicht vergleichbar. Wie auch schon beim orientierenden Vorversuch festgestellt wurde, bildete das Dioxim XVI unter den angegebenen Reaktionsbedingungen kein Homopolymerisat.

Tabelle 9: Ausbeuten und Zusammensetzungen der Homopolymeren

Monomeres	Ausbeute an Polymerem (%)	Ber. Gef.	Analyse C	H	N
X	93,1		57,13 56,19	6,39 6,42	11,10 10,33
XVII	59,1		57,82 56,93	6,07 6,20	16,86 16,65
XVIII	80,5		57,82 57,07	6,07 6,14	16,86 16,78
XIX	59,9		51,43 51,26	4,80 4,57	13,33 12,67
XXII	68,0		47,05 46,86	4,61 4,50	27,44 27,09
XXIV	71,1		45,50 45,35	4,30 4,51	19,90 19,47

5.2. Vernetzende Copolymerisation mit p-Divinylbenzol

Zur vernetzenden Copolymerisation mit p-DVB[123] wurden die Monomeren X, XVI, XIX und XXIV ausgewählt, da sie leicht und in guten Ausbeuten zugänglich waren und zur Herstellung von chelat-

bildenden Ionenaustauscherharzen besonders geeignet schienen. Außerdem waren sie repräsentativ für die dargestellten Verbindungsklassen.

Als Vernetzergehalt wurden 5 Mol-% p-DVB gewählt. Dieser Gehalt war ausreichend, um unlösliche Polymere zu erhalten, die auch mechanisch stabil waren. Er schien außerdem zu gewährleisten, daß die Harze begrenzt quellfähig blieben. Auch dürfte die geringe Menge an Vernetzern die chemischen Eigenschaften des Harzes kaum beeinflussen.

Die vernetzende Copolymerisation wurde analog der Homopolymerisation unter Sauerstoffausschluß durchgeführt. Tabelle 10 gibt Auskunft über die Reaktionsbedingungen. Die Polymerisationsdauer betrug einheitlich 24 Std., anschließend wurde noch 2 Std. auf 100° C erwärmt, um die Polymerisation zu vervollständigen.

Tabelle 10: Vernetzende Copolymerisation von X, XVI, XIX und XXIV mit 5 Mol-% p-DVB

Co-polymeres	Monomeres	Lösungsmittel	Initiator	Polym.-Temp. (°C)	Ausb. (%)	Ber. Gef.	C	H	N
1	X	DMF	ABN	60	99,8		58,06	6,43	10,81
							58,17	6,36	9,97
2	XVI	DMF	ABN	60	55,2		52,23	5,36	26,99
							50,37	5,62	24,60
3	XIX	DMF	ABN	60	100		52,72	4,89	12,91
							52,41	4,93	12,62
4	XIX	Bzl	Bz_2O_2	80	95,2		52,72	4,89	12,91
							52,46	5,10	12,68
5	XXIV	DMF	ABN	60	99,4		46,97	4,40	19,27
							47,04	4,72	18,98
6	XXIV	Bzl	Bz_2O_2	80	96,6		46,97	4,40	19,27
							47,01	4,76	19,48

Die berechneten und gefundenen Analysenwerte der Copolymeren 1, 3, 4, 5 und 6 stimmen gut überein. Dies weist auf den praktisch vollständigen Einbau des Vernetzers hin. Die vergleichsweise geringe Ausbeute bei 2 zeigt, daß die Copolymerisation des Dioxims nur unvollständig abgelaufen ist. Im Extraktionsmittel konnte mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie monomeres XVI nachgewiesen werden. Die Analyse wurde aufgrund der Ausbeute unter der Annahme berechnet, daß das eingesetzte p-DVB vollständig einpolymeri-

siert war. Das entsprach einem Vernetzergehalt von 9,3 Mol-% p-DVB.

Die durch Copolymerisation in Benzol erhaltenen Polymeren 4 und 6 waren milchig weiß und krümlig und deuteten auf eine Schwammstruktur hin. Dagegen wurden in DMF gelbbraune spröde Produkte erhalten.

Die IR-Spektren der Copolymeren 1, 3, 4, 5 und 6 zeigen im Gegensatz zu den Monomeren keine Vinylabsorption zwischen 910 und 935 cm^{-1}. Bei 2 findet sich in diesem Bereich noch eine andere Bande, die die Vinylabsorption überlagert, so daß keine Aussage gemacht werden kann. Die anderen IR-Banden stimmen zwischen den Monomeren und Copolymeren gut überein.

5.3. Darstellung der chelatbildenden Ionenaustauscherharze

Aus den Copolymeren 1, 3, 4, 5 und 6 konnten durch Verseifung der Estergruppen die chelatbildenden Ionenaustauscherharze A, B, C, D und E dargestellt werden. Dazu wurden die Copolymeren gemörsert und die Siebfraktion 0,1 - 0,5 mm 18 Std. lang in 2 n alkoholischer KOH unter schwachem Rückfluß gekocht. Dann wurden die Harze 18 Std. mit 6 n HCl gerührt und mit destilliertem Wasser chloridfrei gewaschen. Die CHN-Analysen (Tab.11) der sorgfältig gemahlenen und getrockneten Proben weisen auf eine quantitative Verseifung der Estergruppen hin.

Tabelle 11: Zusammensetzung der dargestellten Chelatharze

Harz	Ausgangs-Copolymeres	Ber. Gef.	Analyse C	H	N
A	1		50,45 51,71	4,23 4,47	13,80 14,08
B	3		47,83 47,75	3,48 3,67	14,82 14,49
C	4		47,83 48,00	3,48 3,65	14,82 14,54
D	5		41,26 40,93	2,93 3,13	22,12 21,50
E	6		41,26 40,78	2,93 3,16	22,12 21,50
F	-		53,52 53,55	6,13 6,55	18,24 17,56

Diese Annahme wird bestätigt durch den titrimetrisch (Abb.7) festgestellten Gehalt an Carboxylgruppen, der 95 - 100 % des theoretischen Wertes beträgt.

Die Schwammstruktur der Copolymeren 4 und 6 ging beim Refluxieren mit KOH verloren, denn die Harze B und C bzw. D und E zeigten praktisch das gleiche Quellverhalten. Nach der Hydrolyse waren alle Harze im trockenen Zustand einheitlich von gelbbrauner Farbe und sehr fest und spröde. Ihre IR-Spektren wiesen im Gegensatz zu den Copolymeren nur sehr breite Banden mit wenig ausgeprägten Maxima auf.

Das Copolymere 2 sollte aufgrund seiner Ankergruppe XV direkt als chelatbildendes Ionenaustauscherharz eingesetzt werden können. Jedoch wurde in einer Vorprobe festgestellt, daß es in Wasser nicht quoll und deshalb nur eine geringe Komplexbildungsgeschwindigkeit erwartet werden konnte. Dies wird auf das Fehlen starker hydrophiler Gruppen zurückgeführt. Durch vernetzende Copolymerisation des Dioxims XVI mit p-DVB und einem Monomeren, das hydrophile Gruppen trägt, aber selbst kein Salz- oder Komplexbildner ist, sollten sich die Eigenschaften des Harzes verbessern lassen. Als hydrophiles Monomeres wurde Methacrylsäure-2-hydroxyäthylester gewählt, dessen Estergruppe im Polymeren sehr stabil ist.

Die Copolymerisation von 63,3 Mol-% XVI mit 31,6 Mol-% Ester und 5,1 Mol-% p-DVB in DMF ergab in 76 %iger Ausbeute das Harz F, das als gummiartiges durchsichtiges Produkt anfiel. Nach der Extraktion mit Methanol und Petroläther war es spröde, fest und milchig weiß. Aus der Extraktionsflüssigkeit konnten über 20 % des eingesetzten Dioxims, die nicht einpolymerisiert waren, zurückgewonnen werden. Die Analyse (Tab.11) wurde unter der Annahme berechnet, daß nur das Dioxim XVI unvollständig einpolymerisiert war. Im IR-Spektrum des Harzes F findet man im Unterschied zum Copolymeren 2 bei 1710 cm^{-1} die Carbonylabsorption.

6. Charakterisierung der Harze

Für die weiteren Untersuchungen wurden die Harze mit dem Mörser zermahlen und anschließend gesiebt.

6.1. Wassergehaltsbestimmung

Die dargestellten chelatbildenden Ionenaustauscherharze waren durch Stehenlassen an der Luft getrocknet worden. Ihr Wassergehalt wurde durch Differenzwägung bestimmt. Dazu wurde eine genau ausgewogene Menge lufttrockenes Harz (um 500 mg, Korngröße 0,1 - 0,2 mm Ø) in einer Trockenpistole bei 120° C im Hochvakuum über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Beim Harz A betrug der Gewichtsverlust 18,8 %, beim Harz B 12,2 %, beim Harz C 10,9 %, beim Harz D 12,0 %, beim Harz E 11,1 % und beim Harz F 7,6 %.

6.2. Quellungsverhalten

Für die Komplexbildungsgeschwindigkeit der Harze sind Diffusionsvorgänge von entscheidender Bedeutung. Diese sind wiederum abhängig von der Größe der Harzoberfläche und damit von der Quellfähigkeit des Harzes, wobei mit Zunahme der Quellung der Ionenaustausch begünstigt wird. Die Größe der Quellung wird außer durch den Vernetzungsgrad unter anderem auch durch die elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen bestimmt, die kovalent an die Matrix gebunden sind.

Deshalb wurden die Titrationskurven der Harze A, B und D aufgenommen (Abb.7) und durch Halbneutralisation die scheinbaren Dissoziationskonstanten pK_a' der Harze bei konstanter Ionenstärke ($\mu = 0{,}5$)[125] der äußeren Lösung ermittelt. Dazu wurde genau die Menge an lufttrockenem Harz (Korngröße < 0,1 mm Ø) eingewogen, die 2 mval Säuregruppen enthielt. Nach Zugabe von 3 mval KOH und Rühren über Nacht wurde mit 1n HCl zurücktitriert und nach jeder Zugabe der pH-Wert der Lösung gemessen. Dieser änderte sich erst nach der Zugabe von mehr als 1,0 ml 1n HCl wesentlich. Das zeigt, daß die Estergruppen bei der Hydrolyse praktisch quantitativ verseift worden sind. Die Gleichgewichtseinstellung der pH-Werte lag im Minutenbereich. Zum Vergleich wurden durch Halbneutralisation auch die pK_a - Werte der Modellsubstanzen IX, XXVI und XXX ermittelt, die in Tab.12 den pK_a' - Werten der Harze gegenübergestellt sind. Aufgrund der sehr geringen Basizität N-substituierter Pyrazole und v-Triazole[126] konnten die pK_1 - bzw. pK_1' - Werte, die den protonierten tertiären N-Atomen in den He-

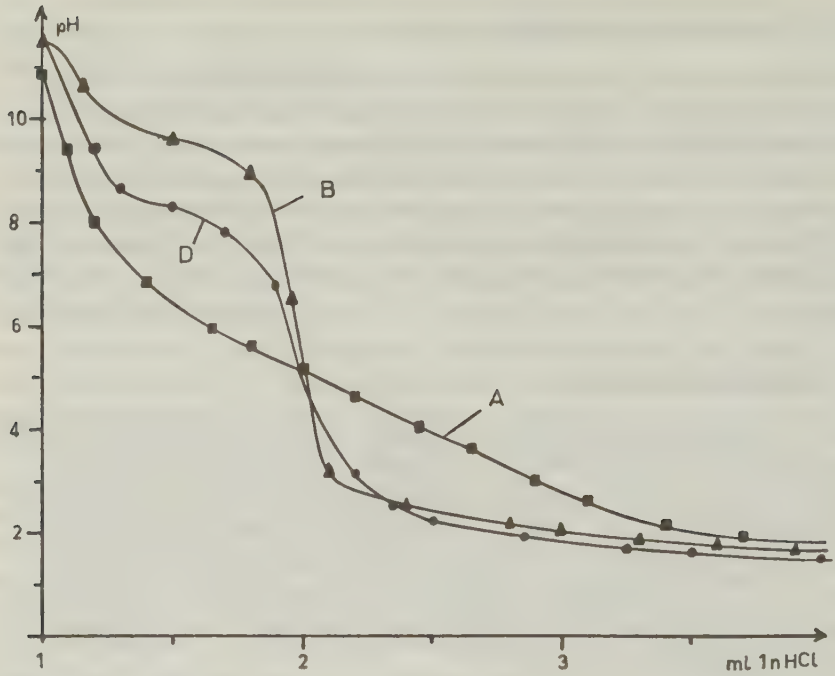


Abb.7 : Titrationskurven der Harze A, B und D bei 25° C (s.Text)

Tabelle 12: Vergleich der scheinbaren Dissoziationskonstanten pK'_a der Harze (μ = 0,5) mit den Dissoziationskonstanten pK_a der zugehörigen Modellsubstanzen

Harz	pK'_2	pK'_3	Modell-substanz	pK_2	pK_3
A	3,9	6,4	IX	2,7	4,2
B	2,4	9,6	XXVI	< 1,6	6,3
D	2,2	8,3	XXX	< 1,5	6,2

terocyclen zuzuordnen wären, nicht mehr bestimmt werden. Die pK'_2 - Werte beschreiben das Dissoziationsverhalten der ersten Carbonsäuregruppe der Harze und liegen etwas über den pK_2 - Werten der Modellverbindungen. Die hohen pK'_3 - Werte der Harze

dürften in dem polyanionischen Charakter der Matrix ihre Erklärung finden[127)128)], der die Abdissoziation des zweiten Säureprotons erschwert.

Das Quellungsverhalten der Harze läßt sich durch Messung der pH - Abhängigkeit der Schüttvolumina untersuchen und wurde nach einem von MANECKE und HELLER[19)] beschriebenen Verfahren mit Harzpartikeln der Korngröße 0,1 - 0,2 mm Ø durchgeführt. Die Meßergebnisse, die auf 1 g trockenes Harz umgerechnet wurden, sind für die Harze A, B, D und F in Abb.8 dargestellt. Als Bezugspunkt

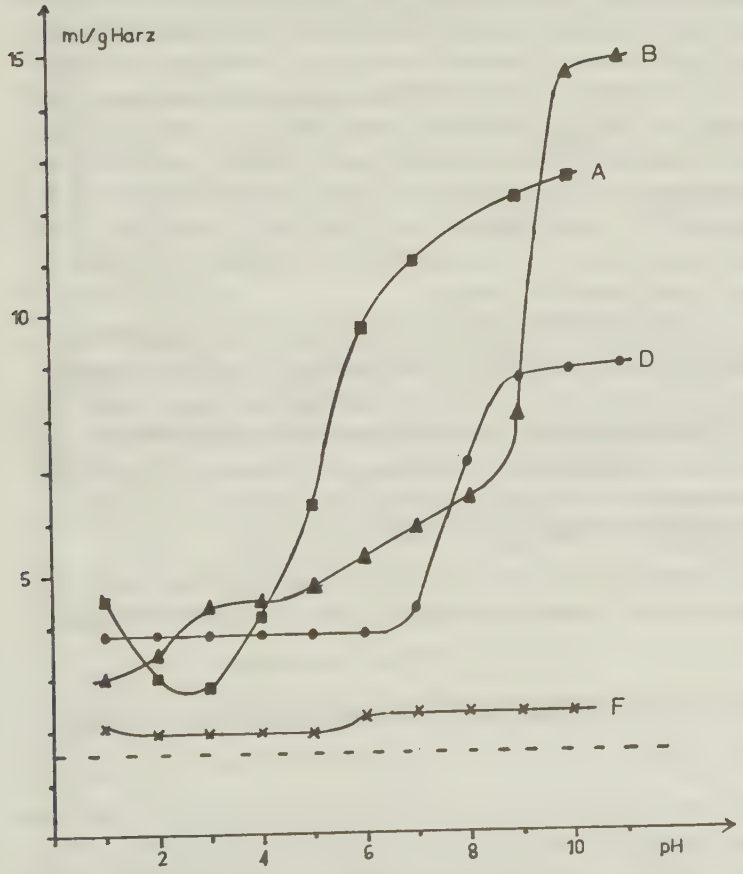


Abb.8: Abhängigkeit der Schüttvolumina der Harze vom pH-Wert bei konstanter Ionenstärke (μ = 0,5)
- - - - - Trockenschüttvolumen der Harze

wurden die Schüttvolumina der trockenen Harze eingezeichnet, die bei 1,55 ml/g Harz lagen. Bei dem Einbringen der Harze in das wässrige Medium trat erwartungsgemäß eine Quellung auf. Diese beruht auf der Anwesenheit hydrophiler Gruppen in den Harzen und dem relativ geringen Vernetzergehalt. Beim Harz F ist die Quellung am geringsten, da es gegenüber den anderen Harzen einen fast doppelt so hohen Vernetzergehalt und schwächere hydrophile Gruppen hat.

Die Schrumpfung des Harzes A zwischen pH 1 und pH 2 dürfte auf die geringer werdende Protonierung des Iminostickstoffs in diesem Bereich zurückzuführen sein. Beim Harz F ist dieser Effekt, wenn auch viel schwächer, ebenfalls noch zu erkennen. Dagegen wurde bei den Harzen B und D keine Schrumpfung beobachtet. Die Protonierung des Iminostickstoffs nimmt zwar bei diesen Harzen zwischen pH 1 und pH 2 ebenfalls ab, dafür steigt aber aufgrund der gegenüber Harz A kleineren pK_2' - Werte die Dissoziation der Carboxylgruppen in diesem Bereich an. Das führt beim Harz B sogar zu einer geringen Volumenvergrößerung, während beim Harz D das Schüttvolumen konstant bleibt.

Mit der weiteren Zunahme des pH - Wertes wird der Anteil der dissoziierten Carboxylgruppen in den Harzen A, B und D immer größer. Die an die Matrix gebundenen Carboxylationen stoßen sich durch elektrostatische Wechselwirkungen gegenseitig ab und bewirken so eine Aufweitung des polymeren Netzwerks. Das führt zu einer merkbaren Volumenvergrößerung und erklärt auch den sprunghaften Quellungsanstieg im Bereich $pH \approx pK_2'$.

Obwohl die Harzkörner im Bereich $pH > 9$ schon ein Mehrfaches ihres ursprünglichen Volumens einnehmen, sind sie noch mechanisch stabil.

6.3. Zeit- und pH - Abhängigkeit der Metallionenaufnahme der Harze

Die Messung der Zeit- und pH-Abhängigkeit der Metallionenaufnahme der Harze wurde analog einem von MANECKE und HELLER[19] beschriebenen Verfahren durchgeführt. Dazu wurde eine genau abgewogene Menge an lufttrockenem Harz (etwa 100 mg; Korngröße 0,1 - 0,2 mm Ø) in eine Polyäthylenflasche gegeben und 24 Stunden mit

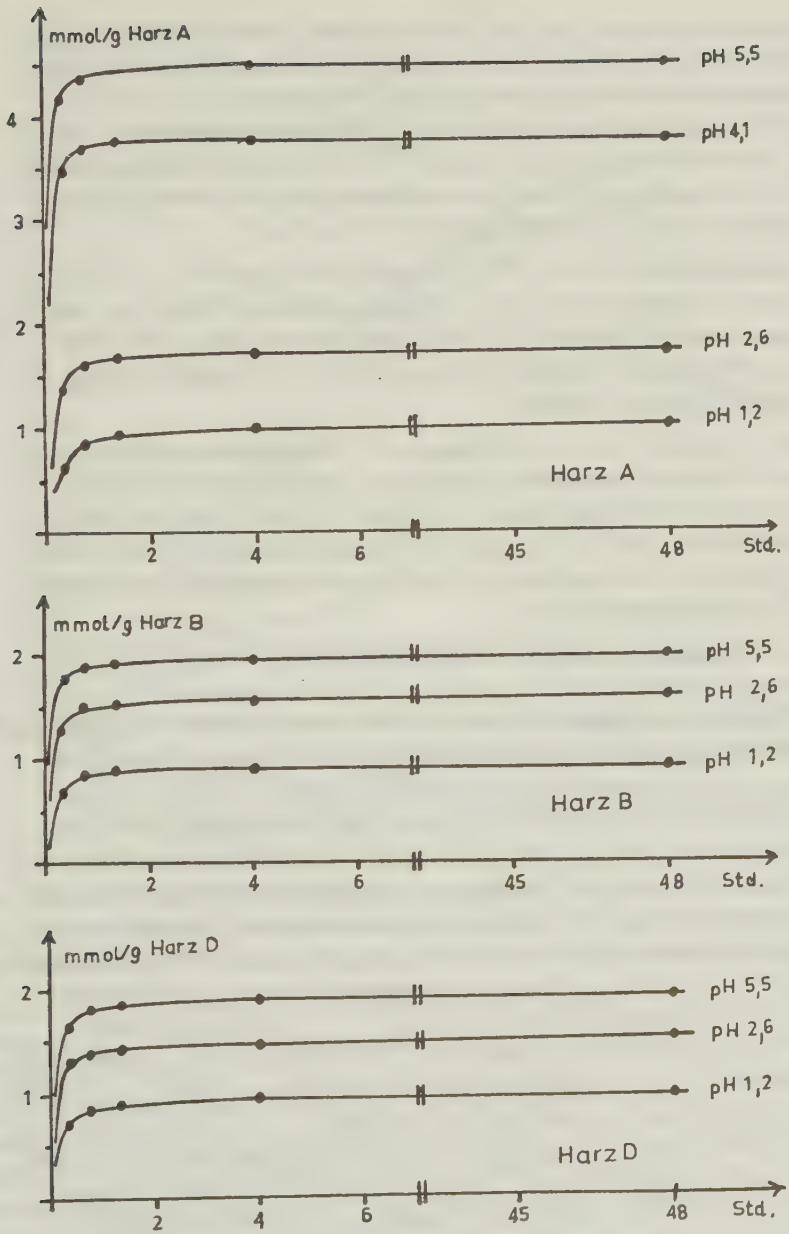


Abb.9: Zeitabhängigkeit der Cu^{2+}-Aufnahme der Harze A, B und D bei verschiedenen pH-Werten

5 ml Phthalat-Puffer (pH 5,6) vorgequollen. Nach Entfernung des Puffers wurden die Proben mit 100 ml 0,01 m gepufferter Metallsalz-Lösung versetzt und kontinuierlich geschüttelt (HCl-KCl-Puffer pH 1-2 (KCl-Konz. 0,02 mol/l); Kaliumhydrogenphthalat-Puffer (Phthalat-Konz. 0,05 mol/l)[129]. In Zeitabständen wurden je 10 ml Lösung aus den Proben entnommen und der Metallionen-Gehalt dieser Lösung komplexometrisch bestimmt.

Die Zeitabhängigkeit der Cu^{2+}- Aufnahme der Harze A, B und D ist in Abb. 9 dargestellt. Man erkennt, daß die Harze bei den gemessenen pH-Werten bereits nach einer Stunde über 90 % der maximalen Kapazität erreicht haben. Nach 1 - 2 Tagen war die Metallionenaufnahme beendet.

Das Harz F zeigte nur ein geringes Cu^{2+}-Ionen-Bindungsvermögen. Der nach 8 Stunden gemessene Wert (0,20 mmol/g Harz) änderte sich auch nach 6 Wochen kaum (0,22 mmol/g Harz). Die geringe Metallionenaufnahme dürfte auf die fehlende Quellfähigkeit des Harzes oder auf eine ungünstige sterische Anordnung der Dioximgruppen zurückzuführen sein.

Bei der Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Aufnahme zweiwertiger Metallionen durch die Harze A, B und D wurden Cu^{2+}-, Zn^{2+}- und Mg^{2+}-Ionen eingesetzt. Diese Ionen wurden deshalb ausgewählt, weil sie meist gegenüber Ankergruppen, die N- und O-Donoratome besitzen, eine abgestufte Selektivität aufweisen. Diese Selektivitätsfolge findet man beim Harz D (Abb.11) wieder. Harz A und Harz B nehmen Cu^{2+}- und Zn^{2+}-Ionen in vergleichbarem Maß auf (Abb.10 und 11), die Mg^{2+}-Aufnahme ist erheblich schwächer. Erwartungsgemäß steigt die Metallionenaufnahme mit Zunahme des pH und damit verbunden mit der Zunahme der Quellung. Sie liegt aber bei den Harzen B und D in den gemessenen pH-Bereichen deutlich unter den MeL_2-Werten, die bei einer 1 : 2 - Komplexbildung (Me^{2+} : Ligand) maximal zu erwarten sind (Harz B MeL_2= 2,65mmol/g Harz; Harz D MeL_2= 2,63 mmol/g Harz). Bei Harz A liegt das Metallionenaufnahmevermögen zwischen den für die 1 : 1 - und 1 : 2 - Komplexbildung (Me^{2+} : Ligand) berechneten Maximalwerten. Schon bei den durch Zugabe von Cd^{2+}-, Hg^{2+}- und Pb^{2+}-Ionen zur monomeren Ankergruppe IX erhaltenen wasserunlöslichen Niederschlägen war 1 : 1 - Komplexbildung festgestellt worden. Die Aufnahme von Mg^{2+}-Ionen durch die Harze ist wahrscheinlich vorwiegend

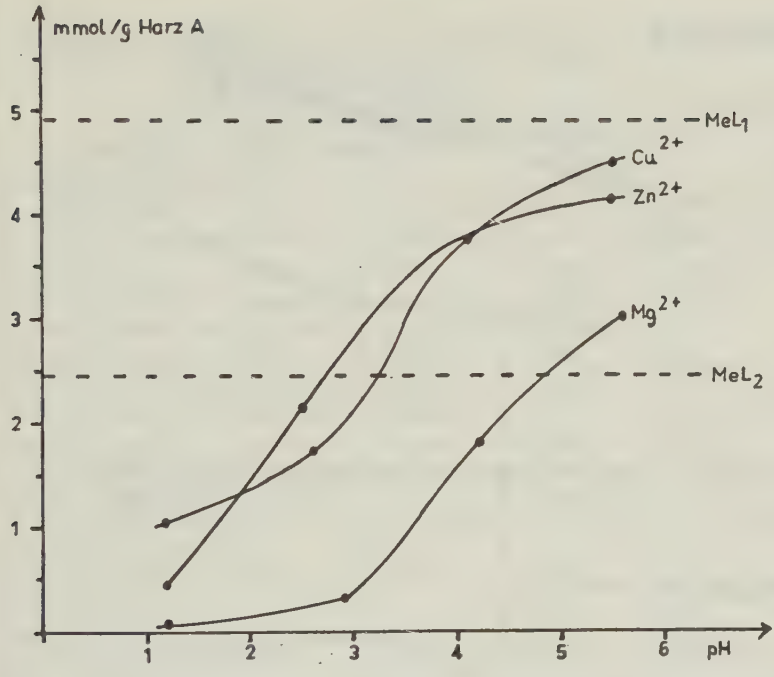


Abb.10: pH-Abhängigkeit des Me^{2+}-Bindungsvermögens des Harzes A
MeL_1: maximale Kapazität im Falle einer 1:1-Komplexbildung (Me^{2+} : Ligand)
MeL_2: maximale Kapazität im Falle einer 1:2-Komplexbildung (Me^{2+} : Ligand)

auf Salzbildung zurückzuführen. Sie erfolgt bei den Harzen B und D - im Gegensatz zu Harz A - auch noch bei kleinen pH-Werten. Der Grund dürfte in der stärkeren Acidität dieser Harze liegen.

Informatorisch wurde auch die Kapazität der Harze für verschiedene Metallionen bei pH ≈ 5,5 ermittelt und in Tabelle 13 zusammengestellt. Die Cu^{2+}-, Ni^{2+}- bzw. Co^{2+}-Aufnahme war mit einer Verfärbung der Harze verbunden. Um den Anteil der salzartig gebundenen Metallionen abschätzen zu können, wurden die mit Cu^{2+}- bzw. Co^{2+}-Ionen beladenen Harze A, B und D sorgfältig mit etwa 4 m Natriumacetat-Lösung, die durch Zusatz von Eisessig auf pH 6 gebracht worden war, gewaschen. Dabei wurden die salzartig gebundenen Cu^{2+}- und Co^{2+}-Ionen aus den Harzen entfernt. Anschlies-

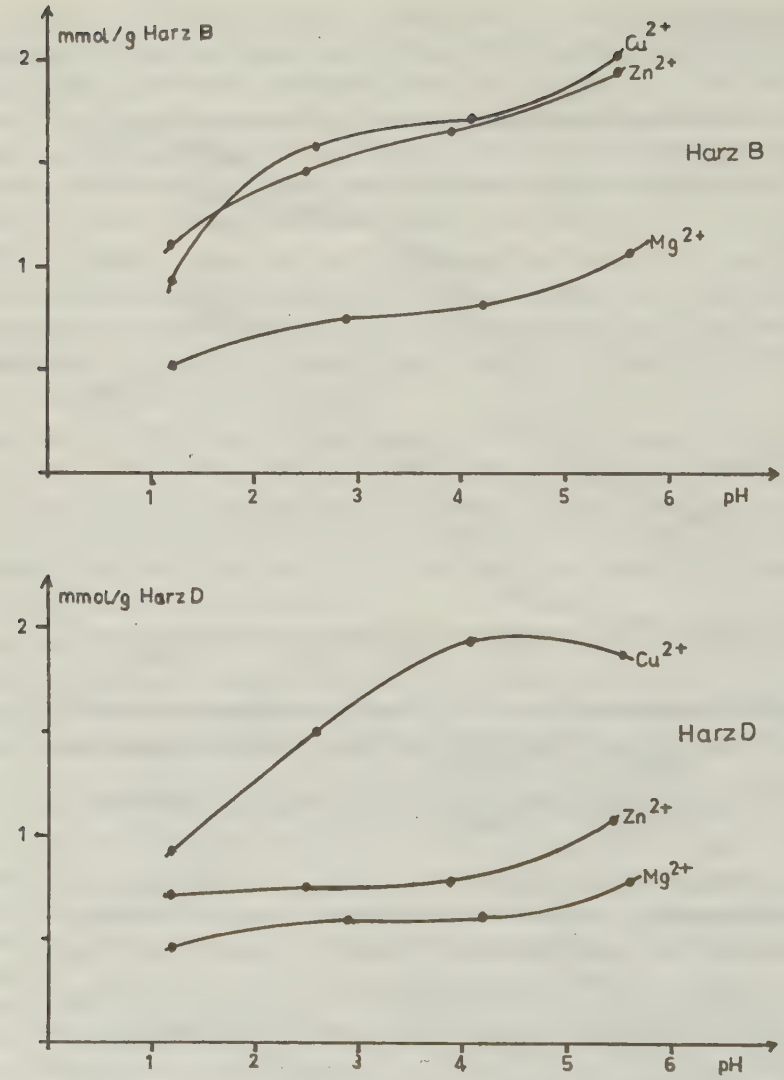


Abb.11: pH-Abhängigkeit des Me^{2+}-Bindungsvermögens der Harze B und D

send wurden je 50 ml 0,02 m EDTA-Lösung (pH 5) auf die Harze getropft und dadurch die chelatartig gebundenen Cu^{2+}- und Co^{2+}-Ionen entfernt und ihr Gehalt titrimetrisch untersucht(Tab.13).

Tabelle 13: Metallionenaufnahme der Harze A,B,D und F (mmol/g Harz)
1) Kaliumhydrogenphthalat-Puffer
2) Natriumacetat-Puffer
3) nach dem Auswaschen mit etwa 4 m Natriumacetat-Lösung, die durch Zusatz von Eisessig auf pH 6 gebracht worden war

Ion	pH	Harz A	Harz B	Harz D	Harz F
Cu^{2+}	5,6[1)]	4,52 3,19[3)]	2,00 1,70[3)]	1,88 1,55[3)]	0,22
Co^{2+}	5,6[1)]	4,55 2,86[3)]	2,39 1,79[3)]	1,96 1,55[3)]	0,39
Ni^{2+}	5,5[1)]	4,64	1,98	1,50	0,13
Cd^{2+}	5,5[1)]	4,60	-	0,96	-
Zn^{2+}	5,5[1)]	4,18	1,92	1,07	0,11
Mg^{2+}	5,6[1)]	3,02	1,06	0,77	0,00
Hg^{2+}	5,5[2)]	4,70	1,82	1,04	-
Pb^{2+}	5,4[2)]	4,31	-	1,75	-
Zn^{2+}	5,6[2)]	3,57	-	0,92	-

Die Regenerierung der Harze war mit einer Entfärbung und Aufquellung verbunden. Die regenerierten Harze konnten anschließend erneut als Komplexbildner eingesetzt werden.

7. Diskussion der Ergebnisse

Ziel der Arbeit war die Untersuchung von Chelatharzen mit einem Pyrazol- oder v-Triazolring als Teil des komplexbildenden Zentrums. Dabei wurden Harze mit v-Triazol-4-carbonsäure als Ankergruppe, die als Monomeres infolge der Acidität des Iminowasserstoffs ein sehr gutes Komplexbildungsvermögen aufwies, nicht synthetisiert, denn der zur Darstellung benötigte 5-Vinyl-v-tria-

zol-4-carbonsäureäthylester (III) wurde in zu geringen Ausbeuten erhalten. Dagegen waren die polymerisationsfähigen potentiellen Chelatbildner X, XVI, XIX und XXIV leicht und in guten Ausbeuten zugänglich. Die vernetzende Copolymerisation von X, XIX und XXIV mit 5 % p-DVB führte nach der Verseifung der Estergruppen zu den Harzen A, B und D. Harz F wurde durch Copolymerisation von XVI mit p-DVB und Methacrylsäure-2-hydroxyäthylester erhalten. Obwohl bei ihm aufgrund des Komplexbildungsvermögens der monomeren Ankergruppe ein gutes Me^{2+}-Bindungsvermögen zu erwarten ist, zeigt das Harz nur eine sehr geringe Metallionenaufnahme. Das wird auf die geringe Quellbarkeit oder auf eine ungünstige sterische Anordnung der Ankergruppen im Polymeren zurückgeführt.

Die Harze B und D zeigen trotz der geringen Basizität des tertiären N-Atoms ein Metallionenbindungsvermögen. Dieses liegt aber in dem gemessenen pH-Bereich 1,2 bis 5,6 deutlich unter den für eine 1:2-Komplexbildung (Me^{2+} : Ligand) berechneten Maximalwerten. Gegenüber den Harzen mit N-substituierten Imidazolcarbonsäuren[130] als Ankergruppen ist die Komplexbildungstendenz der Harze B und D viel weniger ausgeprägt. Das dürfte in der bedeutend höheren Basizität der tertiären N-Atome in N-substituierten Imidazolringen begründet sein.

Harz A zeigt bei niedrigen pH-Werten eine nur geringe, bei hohen pH-Werten dagegen eine gute, aber unspezifische Schwermetallionenaufnahme. Die Kapazitäten liegen zwischen den für die 1:1- und 1:2-Komplexbildung (Me^{2+} : Ligand) berechneten Maximalwerten und weisen - wie schon bei der Modellsubstanz IX beobachtet - auf die Bildung von 1:1-Komplexen hin. Das ähnlich gebaute Iminodiessigsäureharz (IDE-Harz)[1] bildet im schwach sauren Gebiet ausschließlich 1:1-Komplexe.

Die geringen Kapazitäten bei kleinen pH-Werten lassen die Harze A, B und D für die verdrängungschromatographischen Trennungen von Schwermetallionengemischen mittels Eluierung durch verdünnte Mineralsäuren als nicht geeignet erscheinen und rechtfertigten nicht eine eingehende Untersuchung der Spezifität dieser Harze.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden an einem Kofler-Heiztisch bestimmt.

Die CHN-Analysen wurden im mikroanalytischen Labor des Institus für Organische Chemie der FU Berlin ausgeführt.

Die IR-Spektren wurden als Film oder als KBr-Preßling mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer 257 aufgenommen.

Die Aufzeichnung der ^{1}H-NMR-Spektren erfolgte mit den Spektrometern A-60 und XL-100 der Fa. Varian mit Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard. Als Verschiebungsreagenz für die Shift-Messungen diente Tris-(1.1.1.2.2.3.3.-heptafluoro-7.7.-dimethyl-4.6-octandionato)-europium-III ($Eu(fod)_3$) der Fa. Sharp und Dohme, München.

Die Massenspektren wurden mit den Geräten Varian-Mat 111-Gnom oder CH-5-D aufgenommen. Bei der exakten Massenbestimmung mit dem CH-5-D dienten Perfluorkerosene (PFK) als Referenzmassen.

Die gaschromatographischen Bestimmungen wurden mit einem Gerät F 900 der Fa. Perkin-Elmer an verschiedenen Trennsäulen durchgeführt.

Als Adsorptionsmittel bei der Säulenchromatographie diente Kieselgel-60 0,063-0,2 mm (70-230 mesh ASTM), Merck Art 7734.

Präparative Vorschriften

zu 1.1.

4-Acetyl-v-triazol (I)

6,5g (100 mmol) NaN_3 wurden in 200 ml DMF suspendiert und unter Rühren 6,8g (100 mmol) frisch dest. Butinon[35] in 70 ml DMF innerhalb von 2 1/2 Std. zugetropft (T≈40°C), wobei sich die Mischung dunkelrot färbte. Es wurden noch weitere 3 Std. bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des DMF am Rotavapor wurde der gelbrote feste Rückstand in 50 ml ca. 3nNaOH gelöst und 5 x ausgeäthert. Die ätherische Phase wurde verworfen. Die wässrige Phase wurde unter Eiskühlung mit konz. HCl angesäuert (pH2) und über Nacht kontinuierlich mit Äther ex-

trahiert. Nach Trocknen der Ätherphase über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der feste Rückstand aus wenig Wasser umkristallisiert.
F. 132°C (Lit.[36] 129-132°C) ; Ausb. 6,6g (59,5 %)

$C_4H_5N_3O$	ber.	C 43,24	H 4,54	N 37,82
(111,10)	gef.	C 43,08	H 4,58	N 37,64

v-Triazol-4-carbonsäure (II)

6,1g (48 mmol) v-Triazol-4-carbonsäuremethylester[36] wurden in 25 ml Äthanol gelöst und mit 25g KOH (85%ig) in 40 ml Wasser versetzt. Nach 6 std. Refluxieren wurde unter Eiskühlung mit konz. HCl angesäuert, wobei ein weißer Nd. ausfiel, der aus Wasser umkristallisiert wurde.
F. 220°C (Z.) (Lit.[39] 222/4°C) ; Ausb. 3,6g (66,3 %)

$C_3H_3N_3O_2$	ber.	C 31,86	H 2,67	N 37,16
(113,08)	gef.	C 31,59	H 2,70	N 37,21

zu 1.4.

5-Vinyl-v-triazol-4-carbonsäureäthylester (III)

20g (202 mmol) frisch dest. Cyanameisensäureäthylester in 50 ml absolutem Äther wurden unter Rühren bei -60°C unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer ätherischen tiefroten VDM-Lösung[27] (VDM-Gehalt 200 mmol) gegeben. Die Mischung wurde im Dunkeln 65 Std. lang gerührt, wobei sie sich mit der Zeit auf Raumtemp. erwärmte und langsam entfärbte. Nach Abziehen des Äthers unter Zusatz von tert.-Butylbrenzcatechin wurden bei 80°C Badtemp. unter vermindertem Druck (100 bis 0,8 mm) die niedrigsiedenden Bestandteile abdestilliert, wobei ungefähr 5g unreines Pyrazol anfielen. Der klebrige Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Benzol/Äthanol 9:1) aufgetrennt. Nach dreimaliger Reinigung wurden 380mg (1,14%) sauberes III als gelbes Öl erhalten, das allmählich erstarrte.

$C_7H_9N_3O_2$	ber.	C 50,29	H 5,43	N 25,14
(167,17)	gef.	C 50,43	H 5,57	N 25,13

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,32 ppm (t,3H); 4,38 (q,2H); 5,54 (d,J=12Hz, 1H); 6,18 (d,J=18Hz,1H); 7,11 (dd,J=12Hz, J=18Hz, 1H); 10,7(breit, 1H acide).

zu 2.2.1.

1-(ß-Hydroxyäthyl)-3-acetyl-pyrazol (IV)

11g (100 mmol) 3(5)-Acetylpyrazol[26] wurden mit 4,5g (115,4 mmol) $NaNH_2$ in 150 ml absolutem Dioxan 7 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß refluxiert, wobei sich die Lösung rot färbte. Nach Zusatz von 8,5g (105,6 mmol) 2-Chloräthanol und etwas KJ wurden weitere 3 1/2 Std. unter Rückfluß gekocht und dann über Nacht stehen gelassen. Nach Zusatz von 5 ml Wasser wurden am Rotavapor Dioxan und Wasser abgezogen und der Rückstand 3 x mit insgesamt 1 l Aceton ausgekocht und jeweils filtriert. Durch zweimalige Destillation der vereinigten Filtrate über eine Vigreux-Kolonne wurden bei 98-99°C/0,3 mm insgesamt 7,4g (48,0%) sauberes IV erhalten, das allmählich erstarrte (F. 58/9°C). Die Isolierung von IV konn-

te auch durch Säulenchromatographie (Benzol/Äthanol 4:1) erfolgen.

$C_7H_{10}N_2O_2$	ber.	C	54,53	H	6,54	N 18,17
(154,17)	gef.	C	54,31	H	6,56	N 17,90

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 2,51 ppm (s,3H); 3,30 (breit, 1H acide); 3,99(t,2H); 4,27(t,2H); 6,70 (d,1H); 7,46 (d,1H).

(1-(β-Hydroxyäthyl)-pyrazol-3-yl)-methyl-ketoxim (V)

3,1g (20,1 mmol) IV wurden in einer Mischung von 50 ml Pyridin und 50 ml Äthanol mit 2,0g (28,8 mmol) $NH_2OH \cdot HCl$ 10 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Stehenlassen über Nacht wurde am Rotavapor zur Trockene eingeengt, 3 x mit Toluol aufgenommen und jeweils wieder zur Trockene eingeengt, um restliches Pyridin zu entfernen. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Benzol/Äthanol 9:1) gereinigt und die V enthaltenen Fraktionen nach Abziehen des Laufmittels aus Benzol umkristallisiert.
F. 94-96°C (weiße Nadeln); Ausb. 2,6g (76,4%)

$C_7H_{11}N_3O_2$	ber.	C	49,69	H	6,55	N 24,84
(169,18)	gef.	C	49,73	H	6,39	N 25,06

MS (70eV,70°C): m/e 169 M^+ ; 152 $(M-OH)^+$; 138 $(M-CH_2OH)^+$.

1-(β-Hydroxyäthyl)-3-benzoyl-pyrazol (VI)

Der Ansatz wurde analog IV mit 8,5g (49,4 mmol) 3(5)-Benzoylpyrazol[22], 2,1g (53,8 mmol) $NaNH_2$ und 4,2g (52,2 mmol) 2-Chloräthanol durchgeführt. Die zweimalige Destillation lieferte bei Kp. 151-154°C/0,25 mm 5,15g VI als klebriges Produkt, das sich in heißem Benzol/Petroläther (60-80°C) 1:3 löste und im Tiefkühlfach auskristallisierte. VI konnte auch durch Säulenchromatographie (Benzol/Äthanol 4:1) isoliert werden.
F. 53/4°C (weiße Nadeln) ; Ausb. 4,73 g (44,3 %)

$C_{12}H_{12}N_2O_2$	ber.	C	66,65	H	5,59	N 12,96
(216,23)	gef.	C	66,69	H	5,77	N 13,03

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3,25 ppm (breit, 1H acide); 3,85 (t, 2H); 4,17 (t, 2H); 6,73 (d, 1H); 7,20-7,40 (m, 4H); 7,97-8,07 (m, 2H).

(1-(β-Hydroxyäthyl)-pyrazol-3-yl)-phenyl-ketoxim (VII)

Der Ansatz wurde analog V mit 2,16 g (10 mmol) VI und 1,0 g (14,8 mmol) $NH_2OH \cdot HCl$ in 50 ml Pyridin/Äthanol 1:1 durchgeführt. Die zweimalige säulenchromatographische Auftrennung der Reaktionsprodukte (Methylenchlorid/Methanol 19:1) ergab 30 mg braunes Gemisch von VI und VII.
Präzisionsmassenbestimmung:

gef.: 231,1008 (Ref.230,9856); 214,0993 (Ref.204,9888)
ber.VII: 231,1008 ($C_{12}H_{13}N_3O_2M^+$); 214,0980 ($C_{12}H_{12}N_3O$,$(M-OH)^+$)

zu 2.2.2.

3-Äthoxycarbonylpyrazol-1-yl-essigsäureäthylester (VIII)

5,6 g (40 mmol) Pyrazol-3(5)-carbonsäureäthylester[26] wurden mit 1,7 g (43,6 mmol) $NaNH_2$ in 100 ml absolutem Dioxan unter Feuchtigkeitsausschluß 10 Std. refluxiert. Nach Zusatz von 5,0 g (40,8 mmol) Chloressigsäureäthylester wurde die Mischung über

Nacht stehen gelassen und anschließend 8 Std. unter Rückfluß gekocht. Es wurden 5 ml Wasser zugesetzt und danach zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde mehrmals mit Äther ausgekocht und filtriert. Die Destillation der vereinigten Filtrate ergab 5,9 g (65,3 %) VIII vom Kp 138-142°/0,4 mm. Nach dem Anreiben erstarrte VIII zu einem schmierigen weißen Produkt (F.~40°C).

$C_{10}H_{14}N_2O_4$	ber.	C	53,09	H	6,24	N 12,38
(226,23)	gef.	C	53,09	H	6,37	N 12,69

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,10 ppm (t, 3H); 1,22 (t, 3H); 4,06 (q,2H); 4,23 (q, 2H); 4,82 (s, 2H); 6,68 (d, 1H); 7,34 (d, 1H).

3-Carboxypyrazol-1-yl-essigsäure (IX)

5,3 g (23,4 mmol) VIII wurden in 18 ml Äthanol gelöst und mit 18 g KOH (85%ig) in 20 ml Wasser 8 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Ansäuern mit konz. HCl unter Eiskühlung wurde am Rotavapor zur Trockene eingeengt und der Rückstand 3 x mit Butanon ausgekocht und filtriert. Nach Abdestillation des Butanons aus den vereinigten Filtraten wurde das zurückbleibende feste Rohprodukt in wenig eiskaltem Äthanol aufgenommen und nach der Filtration die Säure IX mit viel Ligroin (80-110°C) wieder ausgefällt.
F. 197/201°C (Z.) (weiße Nadeln); Ausb. 3,0 g (75,4 %)

$C_6H_6N_2O_4$	ber.	C	42,36	H	3,56	N 16,47
(170,12)	gef.	C	42,46	H	3,51	N 16,64

^{1}H-NMR (CD_3OD): = 5,02 ppm (s, 2H); 6,78 (d, 1H); 7,69 (d, 1H).

3-Äthoxycarbonyl-5-vinyl-pyrazol-1-yl-essigsäureäthylester (X)

3,85 g (23,2 mmol) 5(3)-Vinylpyrazol-3(5)-yl-carbonsäureäthylester[34] wurden mit 3,0 g (76,9 mmol) $NaNH_2$ und etwas tert.-Butylbrenzcatechin in 100 ml absolutem Dioxan unter Feuchtigkeitsausschluß 9 Std. refluxiert und dann 11,5 g (93,9 mmol) Chloressigsäureäthylester hinzugefügt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde die Mischung noch 7 Std. unter Rückfluß gekocht, 5 ml Wasser zugegeben und anschließend am Rotavapor zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde nach Zusatz von Inhibitor 3 x mit CCl_4 ausgekocht, filtriert und das Lösungsmittel von den vereinigten Filtraten abdestilliert. Die zurückbleibende schwarze teerige Masse lieferte nach der säulenchromatographischen Reinigung (Benzol/Äthanol 9:1) 3,1 g (53,0 %) sauberes X als gelbes Öl. X konnte auch bei 135°C/0,3 mm destilliert werden, allerdings polymerisierte dabei der größte Teil der Substanz im Destillierkolben.

$C_{12}H_{16}N_2O_4$	ber.	C	57,13	H	6,39	N 11,10
(252,27)	gef.	C	57,07	H	6,41	N 10,96

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,25 ppm (t, 3H); 1,36 (t, 3H); 4,17 (q, 2H); 4,29 (q, 2H); 4,90 (s, 2H); 5,35 (d, J = 11Hz, 1H); 5,69 (d, J = 17Hz, 1H); 6,47 (dd, J = 11Hz, J = 17Hz, 1H); 6,82 (s, 1H).

zu 2.3.

3(5)-Propionylpyrazol (XI)

Zu 13,2 g (161 mmol) frisch dest. 1-Pentin-3-on[74] in 50 ml Äther wurde eine ätherische gelbe DM-Lösung (DM-Gehalt 175 mmol) bei einer Temp. zwischen 0 und 10°C langsam zugegeben, wobei sich die Mischung jeweils nach wenigen Minuten entfärbte und sich ein Niederschlag bildete. Es wurde noch über Nacht bei Raumtemp. gerührt und dann der Äther abgezogen. Das zurückbleibende gelbliche Festprodukt wurde aus 150 ml Benzol umkristallisiert und mit kaltem Petroläther (40-80°C) gewaschen.
F. 125/6°C (weiße Nadeln; Ausb. 16,1 g (80,6 %)

$C_6H_8N_2O$	ber.	C	58,05	H	6,50	N 22,57
(124,14)	gef.	C	57,79	H	6,53	N 22,57

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 1,21 ppm (t, 3H); 2,97 (q, 2H); 6,81 (d, 1H); 7,67 (d, 1H); 12,0 (breit, 1H acide).

3(5)-Propionyl-5(3)-vinyl-pyrazol (XII)

Zu einer ätherischen tiefroten VDM-Lösung[27] (VDM-Gehalt 110mmol) wurden bei -40°C unter Licht-und Feuchtigkeitsausschluß 8,2 g (100 mmol) frisch dest. 1-Pentin-3-on[74] in 50 ml absolutem Äther gegeben und über Nacht gerührt, wobei sich die Lösung mit der Zeit auf Raumtemp. erwärmte und entfärbte. Nach dem Abziehen des Äthers blieb ein gelbliches Festprodukt zurück, das aus Benzol umkristallisiert wurde.
F. 97/8°C (weiße Nadeln); Ausb. 13,3 g (88,7 %)

$C_8H_{10}N_2O$	ber.	C	63,98	H	6,71	N 18,65
(150,18)	gef.	C	64,10	H	6,63	N 18,84

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 1,18 ppm (t, 3H); 2,94 (q, 2H); 5,32 (dd, J=1Hz, J=11Hz, 1H); 5,72 (dd, J=1Hz, J=18Hz, 1H); 6,67 (dd, J=11Hz, J=18Hz, 1H); 6,82 (s, 1H); 11,9 (breit, 1H acide).

3-(Pyrazol-3'(5')-yl)-propan-2.3-dion-2-oxim (XIII)

9,95 g (80,2 mmol) XI wurden in 150 ml Isoamylalkohol suspendiert und unter Rühren 2 1/2 Std. trockene HCl eingeleitet, wobei sich die Lösung auf 40°C erwärmte und aufklarte. 9,39 g (80,2 mmol) Isoamylnitrit wurden unter Rühren tropfenweise zugegeben, dann über Nacht weitergerührt, am Rotavapor zur Trockene eingeengt, der Rückstand mit eiskaltem Äther gewaschen und aus Wasser umkristallisiert.
F. 191/2°C (weiße Nadeln); Ausb. 8,8 g (71,7 %)

$C_6H_7N_3O_2$	ber.	C	47,06	H	4,61	N 27,44
(153,14)	gef.	C	47,06	H	4,62	N 27,16

^{1}H-NMR (CD_3OD) : δ = 2,09 ppm (s, 3H); 7,12 (d, 1H); 7,64 (d, 1H).

3-(5'(3')-Vinylpyrazol-3'(5')-yl)-propan-2.3-dion-2-oxim (XIV)

Der Ansatz wurde analog XIII mit 9,0 g (60 mmol) XII und 7,0 g (60 mmol) Isoamylnitrit durchgeführt. Das Rohprodukt wurde aus Äthanol/Wasser 1:3 umkristallisiert.
F. 187/90°C (weiße Nadeln); Ausb. 7,95 g (74,0 %)

$C_8H_9N_3O_2$	ber.	C	53,62	H	5,06	N 23,45
(179,18)	gef.	C	53,54	H	4,90	N 23,46

^{1}H-NMR (CD_3OD) : δ = 2,07 ppm (s, 3H); 5,41 (dd, J=2Hz, J=11Hz, 1H); 5,87 (dd, J=2Hz, J=18Hz, 1H); 6,84 (dd, J=11Hz, J=18Hz, 1H); 7,29 (s, 1H).

3-(Pyrazol-3'(5')-yl)-propan-2.3-dion-dioxim (XV)

Der Ansatz wurde analog V mit 3,06 g (20 mmol) XIII und 2,0 g (28,8 mmol) $NH_2OH \cdot HCl$ durchgeführt. Das rötliche Rohprodukt wurde aus Wasser umkristallisiert.
F. 199/203°C (rötliche Säulen); Ausb. 2,38 g (70,8 %)

$C_6H_8N_4O_2$	ber.	C	42,86	H	4,80	N 33,32
(168,16)	gef.	C	42,96	H	4,82	N 33,10

MS (70eV, 120°C): m/e 168^+; 151 $(M-OH)^+$.

3-(5'(3')-Vinylpyrazol-3'(5')-yl)-propan-2.3-dion-dioxim (XVI)

Der Ansatz wurde analog V mit 5,4 g (30,1 mmol) und 3,1 g(44,6mmol) $NH_2OH \cdot HCl$ durchgeführt. Das bräunliche Festprodukt wurde aus Äthanol/Wasser 1:3 umkristallisiert.
F. 202/4°C (weiße Nadeln); Ausb. 3,78 g (64,7 %)

$C_8H_{10}N_4O_2$	ber.	C	49,48	H	5,19	N 28,85
(194,19)	gef.	C	49,53	H	5,26	N 28,61

MS (70eV, 200°C): m/e 194 M^+; 177 $(M-OH)^+$.

zu 3.1.

N-Vinylpyrazol-3(5)-carbonsäureäthylester (XVII und XVIII)

2,0 g Quecksilberacetat und 280 ml Vinylacetat wurden unter kräftigem Umschütteln mit 0,05 ml rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) versetzt. Nach Zugabe von 10,5 g (74,9 mmol) Pyrazol-3(5)-carbonsäureäthylester[20] und einer Spatelspitze Hydrochinon wurde die Mischung 7 1/2 Std. unter Rückfluß gekocht, wobei sie sich anfangs aufklarte und nach 1 1/2 Std. wieder trübte. Am Rotavapor wurde das überschüssige Vinylacetat abgezogen und der Rückstand mehrmals mit CCl_4 aufgenommen und filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden über $CaCl_2$ getrocknet und das nach Abdestillation des Lösungsmittels zurückbleibende Isomerengemisch mittels Säulenchromatographie (Benzol/Äthanol 9:1) aufgetrennt. Die Isomeren XVII und XVIII konnten auch durch Destillation getrennt werden, wobei allerdings ein Teil der Substanz polymerisierte.

1-Vinylpyrazol-3-carbonsäureäthylester (XVII), R_F 0,38
Kp 88-92°C/0,3 mm; F.≈ 33/4°C; Ausb. 2,9 g (23,3 %).

1-Vinylpyrazol-5-carbonsäureäthylester (XVIII), R_F 0,53
Kp 45-47°C/0,2 mm; Ausb. 5,4 g (43,4 %).

$C_8H_{10}N_2O_2$		ber.	C	57,82	H	6,07	N 16,86
(166,18)	XVII	gef.	C	57,60	H	6,06	N 16,83
	XVIII		C	58,01	H	6,15	N 16,59

XVII : ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,36 ppm (t, 3H); 4,30 (q, 2H); 4,89 (dd, J=2Hz, J=9Hz, 1H); 5,64 (dd, J=2Hz, J=16Hz, 1H); 6,74 (d, J=2,5Hz, 1H); 7,05 (dd, J=9Hz, J=16Hz, 1H); 7,63 (d, J=2,5Hz, 1H).

XVIII: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,37 ppm (t, 3H); 4,32 (q, 2H); 4,90 (d, J=9Hz, 1H); 5,87 (d, J=15Hz, 1H); 6,78 (d,J=2Hz, 1H); 7,45 (d, J=2Hz, 1H); 7,99 (dd, J=9Hz, J=15Hz, 1H).

1-Vinylpyrazol-3,4-dicarbonsäuredimethylester (XIX)

Eine Mischung von 28,5 g (154,8 mmol) Pyrazol-3.4-dicarbonsäuredimethylester[132] mit 2,5 g Quecksilberacetat, 500 ml Vinylacetat, 0,2 ml Oleum (20 % SO_3) und einer Spatelspitze Hydrochinon wurde 5 Std. refluxiert. Nach Entfernung des überschüssigen Vinylacetats am Rotavapor wurde der klebrige Rückstand portionsweise unter kräftigem Umschütteln in 1 l heißes Ligroin (80-110°C) eingetragen und vom Ungelösten abdekantiert. Nach Abkühlung auf 40°C wurden die sich absetzenden gelben Kristalle abfiltriert. Im Filtrat kristallisierte im Tiefkühlfach sauberes XIX aus. Die Rückstände und Mutterlaugen wurden noch 2 x so behandelt.
F. 60/1°C (weiße Kristalle); Ausb. 18,9 g (58,1 %)

$C_9H_{10}N_2O_4$	ber.	C	51,43	H	4,80	N 13,33
(210,19)	gef.	C	51,36	H	5,05	N 13,26

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 3,79 ppm (2, 3H); 3,89 (s, 3H); 5,01 (dd, J=1Hz, J=9Hz, 1H); 5,72 (dd, J=1Hz, J=16Hz, 1H); 6,98 (dd,J=9Hz, J=16Hz, 1H); 7,98 (s, 1H).

zu 3.2.

N-Vinyl-v-triazol-4-carbonsäuremethylester (XXI und XXII)

Eine Mischung von 2,54 g (20 mmol) v-Triazol-4-carbonsäuremethylester[36] mit 350 mg Quecksilberacetat, 70 ml Vinylacetat, 0,05 ml Oleum (20 % SO_3) und etwas Hydrochinon wurde 3 1/2 Std. refluxiert. Am Rotavapor wurde das überschüssige Vinylacetat abgezogen und der ölige Rückstand mit Wasser aufgenommen und 4 x ausgeäthert. Nach Trocknen der vereinigten ätherischen Phasen mit $CaCl_2$ wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Isomerengemisch mittels Säulenchromatographie (Benzol/Äthanol 4:1) aufgetrennt. Die in fester Form anfallenden Isomeren konnten aus Petroläther (40-80°C) bzw. Ligroin (80-110°C) umkristallisiert werden.

1-Vinyl-v-triazol-4-carbonsäuremethylester (XXI), R_F 0,40
F. 90-92,5°C (Li., weiße Nadeln); Ausb.0,54 g (17,7 %)

2-Vinyl-v-triazol-4-carbonsäuremethylester (XXII), R_F 0,54
F. 41,5-43°C (Pä., weiße Nadeln); Ausb.1,34 g (43,8 %)

$C_6H_7N_3O_2$	ber.	C	47,05	H	4,61	N 27,44
(153,14) XXI	gef.	C	47,12	H	4,49	N 27,29
XXII		C	47,20	H	4,74	N 27,33

XXI : ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 3,98 ppm (s, 3H); 5,32 (dd, J=2Hz, J=9Hz, 1H); 5,86 (dd, J=2Hz, J=16Hz, 1H); 7,39 (dd,J=9Hz, J=16Hz, 1H); 8,36 (s, 1H).

MS (70eV, 100°C): m/e 153 M^+; 125 $(M-N_2)^+$;122$(M-OCH_3)^+$.

XXII: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 4,00 ppm (s, 3H);5,26 (dd, J=1,5Hz, J=9Hz, 1H); 6,14 (dd, J=1,5Hz, J=16Hz, 1H); 7,36 (dd, J=9Hz, J=16Hz, 1H); 8,16 (s, 1H).

MS (70eV, 100°C); m/e 153 M^+; 122 $(M-OCH_3)^+$.

2-Vinyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylester (XXIV)

Eine Mischung von 18,5 g (99,9 mmol) v-Triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylester[93] mit 3,19 g Quecksilberacetat, 700 ml Vinylacetat, 0,1 ml Oleum (20 % SO_3) und einer Spatelspitze Hydrochinon wurde 3 Std. refluxiert. Das überschüssige Vinylacetat wurde am Rotavapor entfernt und der ölige Rückstand unter kräftigem Umschütteln portionsweise in 1,5 l heißes Ligroin (80-110°C) eingetragen. Nach Abkühlung der Lösung auf 60°C wurde filtriert. Im Filtrat kristallisierte im Tiefkühlfach sauberes XXIV aus.
F. 59/60°C (weiße Kristalle); Ausb. 17,4 g (82,5 %)

$C_8H_9N_3O_4$	ber.	C	45,50	H	4,30	N 19,90
(211,18)	gef.	C	45,43	H	4,50	N 19,70

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 3,93 ppm (s, 6H); 5,28 (d, J=9Hz, 1H); 6,18 (d, J=15Hz, 1H); 7,30 (dd, J=9Hz, J=15Hz, 1H).

zu 3.3.

1-Äthylpyrazol-3.4-dicarbonsäuredimethylester (XXV)

8,4 g (40 mmol) XIX wurden in 100 ml Äthanol mit Wasserstoff in Gegenwart von 600 mg frisch bereitetem Raney-Nickel 6 Std. auf der Schüttelmaschine hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Filtrat am Rotavapor eingeengt und anschließend im Vakuum destilliert.
Kp 109-114°C/1 mm ; Ausb. 6,75 g (79,6 %)

$C_9H_{12}N_2O_4$	ber.	C	50,94	H	5,70	N 13,20
(212,21)	gef.	C	51,02	H	5,61	N 12,94

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,46 ppm (t, 3H); 3,72 (s, 3H); 3,85 (s, 3H); 4,16 (q, 2H); 7,86 (s, 1H).

1-Äthylpyrazol-3.4-dicarbonsäure (XXVI)

6,4 g (30,2 mmol) XXV wurden mit 15 g KOH in 100 ml Wasser und 20 ml Äthanol 8 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen der Lösung am Rotavapor auf ca. 50 ml wurde mit konz. HCl unter Eiskühlung angesäuert, wobei sich ein weißer Nd. bildete. Dieser wurde abfiltriert, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet.
F. 151/4°C (hellgraue Kristalle); Ausb. 3,5 g (63,0 %)

$C_7H_8N_2O_4$	ber.	C	45,66	H	4,38	N 15,21
(184,15)	gef.	C	45,77	H	4,19	N 15,33

^{1}H-NMR (Aceton-d_6): δ = 1,42 ppm (t, 3H); 4,73 (q, 2H); 8,06(s,1H).

N-Methyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylester (XXVII und XXVIII)

Zu einer ätherischen DM-Lösung (DM-Gehalt 90 mmol) wurde unter Rühren eine Lösung von 9,25 g (50 mmol) v-Triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylester[93] in 150 ml Äther gegeben, wobei sich allmählich ein Niederschlag bildete. Es wurde noch über Nacht gerührt und dann der Äther abgezogen. Das zurückbleibende Isomerengemisch wurde mittels dreimaliger säulenchromatographischer Reinigung (Benzol/Äthanol 9:1) aufgetrennt.
1-Methyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylester (XXVII), R_F 0,46
F. 63°C (Lit.[102] 64-65°C); Ausb. 1,75 g (17,6 %)

2-Methyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylester (XXVIII), R_F 0,51
F. 84/6°C (Lit.[101] 83,5-84°C); Ausb. 1,99 g (20,0 %)

$C_7H_9N_3O_4$	ber.	C	42,22	H	4,55	N 21,09
(199,17) XXVII	gef.	C	42,50	H	4,59	N 20,95
XXVIII		C	42,46	H	4,56	N 20,95

XXVII : ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 3,91 ppm (s, 3H); 3,94 (s, 3H); 4,24 (s, 3H).
XXVIII: ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 3,90 ppm (s, 6H); 4,25 (s, 3H).

2-Äthyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylester(XXIX)

4,85 g (23 mmol) XXIV wurden in 100 ml Äthanol gelöst und mit Wasserstoff in Gegenwart von 500 mg frisch bereitetem Raney-Nickel 4 1/2 Std. auf der Schüttelmaschine hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Filtrat am Rotavapor eingeengt und anschließend im Vakuum destilliert.
Kp. 134-136°C/2,5 mm; Ausb. 3,93 g (80,3 %)

$C_8H_{11}N_3O_4$	ber.	C	45,07	H	5,20	N 19,71
(213,20)	gef.	C	44,98	H	5,18	N 19,68

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,63 ppm (t, 3H); 3,90 (s, 6H); 4,51 (q, 2H).

Kaliumhydrogensalz der 2-Äthyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäure(XXX)

3,41 g (16 mmol) XXIX wurden mit 10 g KOH in 60 ml Wasser und 25 ml Äthanol 8 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des

Äthanols am Rotavapor wurde unter Eiskühlung mit konz. HCl angesäuert (pH 1), wobei sich ein weißer Nd. bildete. Dieser wurde abfiltriert, aus 100 ml Wasser umkristallisiert (pH 4-5) und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Der Kalium-Nachweis (Flammenfärbung) war positiv.
F. 330/5°C (Z.); Ausb. 3,0 g (84,3 %)

$C_6H_6N_3O_4K$	ber.	C	32,28	H	2,71	N 18,82
(223,23)	gef.	C	32,23	H	2,65	N 18,87

^{1}H-NMR (DMSO-d_6) : δ = 1,45 ppm (t, 3H); 4,45 (q, 2H).

Darstellung von Metallkomplexen der Pyrazol- und v-Triazolderivate

Die Komplexe wurden folgendermaßen dargestellt: 2,0 mmol Pyrazol- bzw. v-Triazolderivat wurden in etwa 10 ml Wasser gelöst und langsam eine wässrige Lösung des Metall(II)-acetats zugegeben. Dann wurde die Mischung noch 30 min auf dem Wasserbad erwärmt. Der Niederschlag wurde zentrifugiert, die überstehende klare Lösung abgegossen, der Rückstand mit heißem Wasser digeriert und wieder zentrifugiert. Diese Reinigungsoperation wurde 3 x wiederholt. Der Metallkomplex wurde im Exsiccator über P_2O_5 getrocknet. Das Koordinationswasser konnte zum Teil auch durch Trocknen bei 120°C im Ölpumpenvakuum über P_2O_5 nicht vollständig entfernt werden.

zu 1.1.

Metallkomplexe des 4-Acetyl-v-triazols (I)

Die wässrige Lösung von I bildete mit Cd^{2+}-, Co^{2+}-, Hg^{2+}- und Cu^{2+}-Ionen Niederschläge. Diese wurden 14 Std. bei 120°C im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet.

Cadmium-Komplex

$(C_4H_4N_3O)_2$ Cd	ber.	C	28,89	H	2,42	N 25,27
(332,61)	gef.	C	28,51	H	2,39	N 25,04

F. >315°C; Ausb. 155,6 mg (46,8 %)

Kobalt-Komplex

$(C_4H_4N_3O)_2Co \cdot H_2O$	ber.	C	32,24	H	3,39	N 28,28
(297,16)	gef.	C	31,58	H	2,88	N 27,48

F. >315°C; Ausb. 173,7 mg (58,5 %)

Quecksilber-Komplex

$C_4H_5N_3O_2Hg \cdot H_2O$	ber.	C	13,89	H	1,99	N 12,15
(345,73)	gef.	C	14,08	H	0,98	N 11,99

F. >315°C; Ausb. 594,7 mg (86,0 %)

Kupfer-Komplex

$C_4H_5N_3O_2Cu$	ber.	C	25,20	H	2,64	N 22,04
(190,64)	gef.	C	24,96	H	2,80	N 21,68

F. >315°C; Ausb. 345,1 mg (90,5 %)

Metallkomplexe der v-Triazol-4-carbonsäure (II)

Die wässrige Lösung von II bildete mit Cd^{2+}-, Co^{2+}-, Cu^{2+}-, Hg^{2+}-, Ni^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen Niederschläge. Diese wurden zuerst im Exsiccator über P_2O_5 (a) und danach 24 Std. bei 120° C im Hochvakuum über P_2O_5 (b) getrocknet, wobei außer beim Hg-Komplex noch jeweils 2 - 3 Mol Koordinationswasser entfernt werden konnten.

Cadmium-Komplex

a) $C_3HN_3O_2Cd \cdot 2H_2O$	ber.	C	13,89	H	1,94	N	16,19
(259,50)	gef.	C	13,84	H	1,93	N	16,18
b) $C_3HN_3O_2Cd$	ber.	C	16,12	H	0,45	N	18,80
(223,47)	gef.	C	15,78	H	0,95	N	19,32

F. >315°C; Ausb. 380,7 mg (85,2 %)

Kobalt-Komplex

a) $C_3HN_3O_2Co \cdot 3H_2O$	ber.	C	16,08	H	3,15	N	18,76
(224,05)	gef.	C	16,27	H	3,10	N	18,86
b) $C_3HN_3O_2Co$	ber.	C	21,20	H	0,59	N	24,72
(170,00)	gef.	C	20,45	H	1,25	N	24,14

F. >315°C; Ausb. 334,9 mg (98,5 %)

Kupfer-Komplex

a) $C_3HN_3O_2Cu \cdot 3H_2O$	ber.	C	15,76	H	3,09	N	18,38
(228,65)	gef.	C	15,61	H	2,45	N	18,72
b) $C_3HN_3O_2Cu \cdot 1H_2O$	ber.	C	18,71	H	1,57	N	21,82
(192,62)	gef.	C	18,86	H	0,97	N	22,10

F. >315°C; Ausb. 319,1 mg (91,4 %)

Quecksilber-Komplex

a)b) $C_3HN_3O_2Hg$	ber.	C	11,56	H	0,32	N	13,48
(311,67)	gef.	C	11,53	H	0,38	N	13,44

F. ≈265°C(Z.); Ausb. 578,0 mg (92,7 %)

Nickel-Komplex

a) $C_3HN_3O_2Ni \cdot 2,5\ H_2O$	ber.	C	16,77	H	2,82	N	19,56
(214,81)	gef.	C	16,63	H	2,86	N	19,58
b) $C_3HN_3O_2Ni$	ber.	C	21,22	H	0,59	N	24,75
(169,77)	gef.	C	20,77	H	1,32	N	24,49

F. >315°C; Ausb. 310,3 mg (91,4 %)

Zink-Komplex

a) $C_3HN_3O_2Zn \cdot 2H_2O$	ber.	C	16,96	H	2,37	N	19,78
(212,47)	gef.	C	16,42	H	2,48	N	19,21

b) $C_3HN_3O_2Zn$ (176,44) ber. C 20,42 H 0,57 N 23,81
gef. C 19,99 H 1,00 N 23,45
F. >315°C; Ausb. 321,7 mg (91,2 %)

zu 2.2.2.

Metallkomplexe der 3-Carboxypyrazol-1-yl-essigsäure (IX)

Die wässrige Lösung von IX bildete mit Cd^{2+}-, Hg^{2+}- und Pb^{2+}-Ionen Niederschläge. Diese wurden 48 Std. bei 115°C im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet.

Cadmium-Komplex

$C_6H_4N_2O_4Cd$ (280,52) ber. C 25,69 H 1,44 N 9,99
gef. C 25,81 H 1,46 N 1o,12
F. >315°C; Ausb. 418 mg (74,5 %)

Quecksilber-Komplex

$C_6H_4N_2O_4Hg$ (368,72) ber. C 19,55 H 1,09 N 7,60
gef. C 19,19 H 1,07 N 7,54
F. >315°C; Ausb. 627 mg (85,0 %)

Blei-Komplex

$C_6H_4N_2O_4Pb$ (375,32) ber. C 19,20 H 1,07 N 7,46
gef. C 18,97 H 1,43 N 7,51
F. >315°C; Ausb. 657 mg(87,5 %)

zu 2.3.

Metallkomplexe des 3-(Pyrazol-3'(5')-yl-propan-2.3.-dion-dioxims (XV)

Die wässrige Lösung von XV bildete mit Co^{2+}-, Hg^{2+}-, Zn^{2+}- und Ni^{2+}-Ionen Niederschläge. Diese wurden 16 Std. bei 120°C im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet.

Kobalt-Komplex

$C_6H_6N_4O_2Co$ (225,09) ber. C 32,02 H 2,69 N 24,89
gef. C 31,21 H 3,25 N 23,78
F. >315°C; Ausb. 185,6 mg (41,2 %)

Quecksilber-Komplex

$C_6H_6N_4O_2Hg$ (366,75) ber. C 19,65 H 1,65 N 15,28
gef. C 19,35 H 1,61 N 14,74
F. >315°C; Ausb. 371,8 mg (50,7 %)

Zink-Komplex

$C_6H_6N_4O_2Zn \cdot H_2O$	ber.	C	28,88	H	3,23	N	22,45
(249,54)	gef.	C	28,98	H	2,59	N	21,37

F. >315°C; Ausb. 151,8 mg (30,4 %)

Nickel-Komplex

$(C_6H_6N_4O_2)_2Ni \cdot 2H_2O$	ber.	C	33,60	H	4,23	N	26,12
(429,04)	gef.	C	34,48	H	3,43	N	26,27

F. >315°C; Ausb. 202,2 mg (47,1 %)

zu 3.3.

Quecksilber-Komplex der 1-Äthylpyrazol-3.4-dicarbonsäure (XXVI)

Die wässrige Lösung von XXVI bildete mit Hg^{2+}-Ionen nach wenigen Sekunden einen weißen Niederschlag. Dieser wurde 24 Std. bei 120°C im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet.

$C_7H_6N_2O_4Hg_2$	ber.	C	14,41	H	1,04	N	4,80
(583,36)	gef.	C	14,12	H	1,20	N	5,48

F. >340°C; Ausb. 321 mg (27,5 %)

Quecksilber-Komplex der 1-Äthyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäure (XXX)

Die auf 60° C erwärmte wässrige Lösung von XXXI bildete mit Hg^{2+}-Ionen sofort einen weißen Niederschlag. Dieser wurde 24 Std. bei 120°C im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet.

$C_6H_5N_3O_4Hg_2$	ber.	C	12,33	H	0,86	N	7,19
(584,34)	gef.	C	11,74	H	0,81	N	7,24

F. >340°C; Ausb. 400,1 mg (34,2 %)

Darstellung der Polymeren

zu 5.1.

Homopolymerisation

Es wurde stets wie folgt polymerisiert: Die Substanzen, Initiator und Lösungsmittel wurden in ein Bombenrohr gefüllt und durch Abkühlen mit flüssiger Luft eingefroren. Daraufhin wurde mit einer Ölpumpe evakuiert, mehrmals mit Reinstickstoff gespült, wieder evakuiert und durch Erwärmen auf Raumtemperatur entgast. Diese Operationen wurden dreimal wiederholt, um den Luftsauerstoff vollständig zu entfernen. Danach wurde das evakuierte Bombenrohr zugeschmolzen und erhitzt. Nach dem Öffnen der Ampullen wurden die Polymeren mit dem Spatel zerkleinert, über Nacht bei Raumtemperatur in DMF gequollen und durch Umfällung oder Extraktion gereinigt. Anschließend wurden die Polymeren im Vakuum bei 100°C über P_2O_5 oder über Paraffinschnitzeln getrocknet.

Die Lösungsmittel DMF und Benzol wurden vor Gebrauch getrocknet und frisch destilliert. Die Initiatoren Azo-bis-isobutyronitril

(ABN) und Dibenzoylperoxid (Bz_2O_2) wurden über P_2O_5 im Hochvakuum entwässert.

Poly-(3-äthoxycarbonyl-5-vinyl-pyrazol-1-yl-essigsäureäthylester)

504,5 mg (2 mmol) X wurden in 2,1 ml Benzol mit 5,0 g Bz_2O_2 24 Std. bei 80°C polymerisiert. Das erhaltene elastische Polymere wurde in 10 ml DMF gequollen und durch Eingießen in 100 ml Methanol, denen 0,5 ml konz. Schwefelsäure beigefügt waren, wieder ausgefällt.

Ausbeute nach zweimaliger Umfällung: 469,7 mg (93,1 %)

$(C_{12}H_{16}N_2O_4)_n$	ber.	C	57,13	H	6,39	N 11,10
$(252,27)_n$	gef.	C	56,19	H	6,42	N 10,33

Poly-(1-vinylpyrazol-3-carbonsäureäthylester)

479 mg (2,88 mmol) XVII wurden in 0,5 ml DMF mit 5,0 g ABN 24 Std. bei 60°C polymerisiert. Das erhaltene viskose Produkt wurde in heißem DMF gequollen und durch Eingießen in 100 ml 3 %iger Schwefelsäure gefällt.

Ausbeute nach dreimaliger Umfällung: 283,1 mg (59,1 %)

$(C_8H_{10}N_2O_2)_n$	ber.	C	57,82	H	6,07	N 16,86
$(166,18)_n$	gef.	C	56,93	H	6,20	N 16,65

Poly-(1-vinylpyrazol-5-carbonsäureäthylester)

620 mg (3,73 mmol) XVIII wurden in 0,6 ml DMF mit 6,0 mg ABN 24 Std. bei 60°C polymerisiert. Die erhaltene viskose Flüssigkeit wurde in heißes DMF gegeben und anschließend durch Eingiessen in 100 ml 3 %iger Schwefelsäure gefällt.

Ausbeute nach zweimaliger Umfällung: 499 mg (80,5 %)

$(C_8H_{10}N_2O_2)_n$	ber.	C	57,82	H	6,07	N 16,86
$(166,18)_n$	gef.	C	57,07	H	6,14	N 16,78

Poly-(1-vinylpyrazol-3.4-dicarbonsäuredimethylester)

565,1 mg (2,69 mmol) XIX wurden in 2,0 ml Benzol mit 7,2 mg Bz_2O_2 16 Std. bei 80°C polymerisiert. Das erhaltene zähe Produkt wurde in 10 ml DMF gequollen und 24 Std. mit Methanol und 3 Std. mit Petroläther (60-80°C) am Soxleth extrahiert.

Ausbeute: 338,5 mg (59,9 %)

$(C_9H_{10}N_2O_4)_n$	ber.	C	51,43	H	4,80	N 13,33
$(210,19)_n$	gef.	C	51,26	H	4,57	N 12,67

Poly-(2-vinyl-v-triazol-4-carbonsäuremethylester)

471,5 mg (3,08 mmol) XXII wurden in 0,6 ml DMF mit 5,3 mg ABN 16 Std. bei 60°C und 2 Std. bei 80°C polymerisiert. Das erhaltene zähflüssige Produkt wurde in 10 ml DMF gequollen und 24 Std. mit Methanol und 3 Std. mit Petroläther (60-80°C) am Soxleth extrahiert.

Ausbeute: 320,6 mg (68,0 %)

$(C_6H_7N_3O_2)_n$	ber.	C	47,05	H	4,61	N	27,44
$(153,14)_n$	gef.	C	46,86	H	4,50	N	27,09

Poly-(2-vinyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylester)

504,0 mg (2,39 mmol) XXIV wurden in 1 ml DMF mit 4,8 mg ABN 24 Std. bei 60°C polymerisiert. Das erhaltene zähe Produkt wurde in 10 ml DMF gequollen und anschließend durch Eingießen in eine Mischung von 100 ml Methanol mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure ausgefällt.

Ausbeute nach zweimaliger Umfällung: 358,3 mg (71,1 %)

$(C_8H_9N_3O_4)_n$	ber.	C	45,50	H	4,30	N	19,90
$(211,18)_n$	gef.	C	45,35	H	4,51	N	19,47

Vom 3-(5'(3')-Vinylpyrazol-3'(5')-yl)-propan-2.3-dion-dioxim (XVI) konnte nach dem oben angegebenen Verfahren sowohl in Benzol (Bz_2O_2, 24 Std. bei 80°C) als auch in DMF (ABN, 24 Std. bei 60°C) kein Homopolymerisat erhalten werden.

zu 5.2.

Copolymerisation

Bei der Copolymerisation wurde so verfahren wie bei der Homopolymerisation beschrieben. Das als Vernetzer eingesetzte p-Divinylbenzol (p-DVB) hatte einen gaschromatographisch bestimmten Reinheitsgrad von 80 %. Es wurde durch Reinigung[123] des handelsüblichen Divinylbenzols erhalten. Abweichend von den Homopolymerisaten wurden die zerkleinerten und in DMF vorgequollenen Copolymeren zur Reinigung 24 Std. mit Methanol und 3 Std. mit Petroläther (60-80°C) am Soxleth extrahiert und anschließend im Vakuum bei 50 bis 70°C getrocknet.

Copolymeres 1

7,20 g (28,54 mmol) X wurden in 20 ml DMF zusammen mit 244,3 mg p-DVB (80 %ig; 1,50 mmol) und 34,3 mg ABN 24 Std. bei 60°C und 2 Std. bei 100°C copolymerisiert, wobei ein gelbliches, blasenfreies, gummiartiges Produkt entstand. Nach der Extraktion und Trocknung wurden 7,380 g (99,8 %) gelbbraunes, hartes, sprödes Copolymerisat 1 erhalten.

$\left[0,95(C_{12}H_{16}N_2O_4)+0,05(C_{10}H_{10})\right]_n$	ber.	C	58,06	H	6,43	N	10,81
$(246,17)_n$	gef.	C	58,17	H	6,36	N	9,97

Copolymeres 2

360,5 mg (1,86 mmol) XVI wurden in 1,5 ml DMF zusammen mit 16,6mg p-DVB (80 %ig; 0,102 mmol) und 6,3 mg ABN 24 Std. bei 60°C und 1,5 Std. bei 110°C copolymerisiert, wobei eine viskose, klebrige Masse entstand. Nach der Extraktion und Trocknung wurden 206,5 mg

(55,2 %) festes, milchiges Produkt erhalten. In der Extraktionsflüssigkeit konnte mittels DC monomeres XVI nachgewiesen werden. Die Analyse wurde aufgrund der Ausbeute unter der Annahme berechnet, daß nur XVI unvollständig einpolymerisiert war.

$[0{,}907\ (C_8H_{10}N_4O_2)+0{,}093\ (C_{10}H_{10})]_n$ ber. C 52,73 H 5,36 N 26,99
$(188{,}24)_n$ gef. C 50,37 H 5,62 N 24,60

Copolymeres 3

6,03 g (28,7 mmol) XIX wurden in 20 ml DMF zusammen mit 244,1 mg p-DVB (80 %ig; 1,50 mmol) und 30 mg ABN 24 Std. bei 60°C und 2 Std. bei 100°C copolymerisiert, wobei ein gelbliches, durchsichtiges, elastisches Produkt entstand. Nach der Extraktion und Trocknung wurden 6,22 g (100 %) gelbbraunes, transparentes, sprödes Copolymerisat 3 erhalten.

$[0{,}95\ (C_9H_{10}N_2O_4)+0{,}05\ (C_{10}H_{10})]_n$ ber. C 52,72 H 4,89 N 12,91
$(206{,}19)_n$ gef. C 52,41 H 4,93 N 12,62

Copolymeres 4

5,99 g (28,5 mmol) XIX wurden in 20 ml Benzol zusammen mit 244,4mg p-DVB (80 %ig; 1,50 mmol) und 30,7 mg Bz_2O_2 24 Std. bei 80°C und 2 Std. bei 100°C copolymerisiert, wobei ein weißes, krümliges (aber nicht pulverförmiges) Produkt entstand, das leicht zu zerkleinern war. Nach der Extraktion und Trocknung wurden 5,89 g (95,2 %) milchig weißes, festes Copolymerisat 4 erhalten, das aber mechanisch nicht so stabil war wie das Copolymerisat 3.

$[0{,}95\ (C_9H_{10}N_2O_4)+0{,}05\ (C_{10}H_{10})]_n$ ber. C 52,72 H 4,89 N 12,91
$(206{,}19)_n$ gef. C 52,46 H 5,10 N 12,68

Copolymeres 5

8,02 g (38,0 mmol) XXIV wurden in 30 ml DMF zusammen mit 325,8 mg p-DVB (80 %ig; 2,00 mmol) und 40,4 mg ABN 24 Std. bei 60°C und 2 Std. bei 100°C copolymerisiert, wobei ein gelbes, blasenfreies, zähfestes Produkt entstand. Nach der Extraktion und Trocknung wurden 8,23 g (99,4 %) gelbbraunes, sprödes, festes Copolymerisat 5 erhalten.

$[0{,}95\ (C_8H_9N_3O_4)+0{,}05\ (C_{10}H_{10})]_n$ ber. C 46,97 H 4,40 N 19,27
$(207{,}13)_n$ gef. C 47,04 H 4,72 N 18,98

Copolymeres 6

8,03 g (38,0 mmol) XXIV wurden in 35 ml Benzol zusammen mit 325,3 mg p-DVB (80 %ig; 2,00 mmol) und 40,1 mg Bz_2O_2 24 Std. bei 80°C und 2 Std. bei 100°C copolymerisiert, wobei ein weißes, elastisches Produkt entstand, das sehr leicht zu zerkleinern war. Nach der Extraktion und Trocknung wurden 8,01 g (96,6 %) milchigweißes, sprödes Copolymerisat 6 erhalten, das aber nicht so fest wie das Copolymerisat 5 war.

$\left[0{,}95(C_8H_9N_3O_4)+0{,}05(C_{10}H_{10})\right]_n$ ber. C 46,97 H 4,40 N 19,27
$(207{,}13)_n$ gef. C 47,01 H 4,76 N 19,48

zu 5.3.

Darstellung der Harze

Die vernetzten polymeren Carbonsäureester wurden folgendermaßen verseift: Das getrocknete Copolymere wurde mit dem Mörser zerkleinert und die Fraktion zwischen 0,1 und 0,5 mm Ø Korngröße ausgesiebt. Zu dieser Siebfraktion wurden 50 ml Äthanol und 50 ml ca. 4 n KOH gegeben unter Rühren 18 Std. zum schwachen Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Harz abgesaugt und mehrmals mit Wasser gespült. Anschließend wurden die Harzkörner 18 Std. mit 6 n HCl gerührt, wiederum abgesaugt und so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis im Filtrat keine Chloridionen mehr nachzuweisen waren. Mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe wurde etwa 10 Std. lang Luft durch das Harz gesaugt. Die Harzkörner wurden durch 14 tägiges Stehen an der Luft getrocknet. Alle Harze hatten eine gelbbraune Farbe und waren spröde und mechanisch sehr stabil.

Für die Analyse wurde eine Probe im Hochvakuum bei 120°C über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Harz A (aus dem Copolymeren 1)

$\left[0{,}95(C_8H_8N_2O_4)+0{,}05(C_{10}H_{10})\right]_n$ ber. C 50,45 H 4,23 N 13,80
$(192{,}87)_n$ gef. C 51,71 H 4,47 N 14,08

Harz B (aus dem Copolymeren 3)

$\left[0{,}95(C_7H_6N_2O_4)+0{,}05(C_{10}H_{10})\right]_n$ ber. C 47,83 H 3,48 N 14,82
$(179{,}54)_n$ gef. C 47,75 H 3,67 N 14,49

Harz C (aus dem Copolymeren 4)

$\left[0{,}95(C_7H_6N_2O_4)+0{,}05(C_{10}H_{10})\right]_n$ ber. C 47,83 H 3,48 N 14,82
$(179{,}54)_n$ gef. C 48,00 H 3,65 N 14,54

Harz D (aus dem Copolymeren 5)

$\left[0{,}95(C_6H_5N_3O_4)+0{,}05(C_{10}H_{10})\right]_n$ ber. C 41,26 H 2,93 N 22,12
$(180{,}48)_n$ gef. C 40,93 H 3,13 N 21,50

Harz E (aus dem Copolymeren 6)

$\left[0{,}95(C_6H_5N_3O_4)+0{,}05(C_{10}H_{10})\right]_n$ ber. C 41,26 H 2,93 N 22,12
$(180{,}48)_n$ gef. C 40,78 H 3,16 N 21,50

Harz F

4,85 g (25,0 mmol) XVI wurden in 15 ml DMF zusammen mit 1,63 g (12,5 mmol) Methacrylsäure-2-hydroxyäthylester, 325,0 mg p-DVB (80 %ig; 2,0 mmol) und 31,2 mg ABN 72 Std. bei 60°C und 1,5 Std.

bei 110°C copolymerisiert, wobei ein gallertig-festes, durchsichtiges Produkt entstand. Nach der Extraktion und Trocknung wurden 5,136 g (76,2 %) milchig-weißes, festes und sprödes Harz F erhalten. Aus der Extraktionsflüssikeit konnten 1,09 g XVI zurückgewonnen werden. Die Analyse wurde aufgrund der Ausbeute unter der Annahme berechnet, daß nur XVI unvollständig einpolymerisiert war.

$$\left[0{,}5353(C_8H_{10}N_4O_2)+0{,}4006(C_6H_{10}O_3)+0{,}0641(C_{10}H_{10})\right]_n \qquad (164{,}43)_n$$

ber.	C	53,52	H	6,13	N	18,24
gef.	C	53,55	H	6,55	N	17,56

Untersuchung der Harze

zu 6.1.

Wassergehaltsbestimmung

Eine genau eingewogene Menge des lufttrockenen Harzes (um 500 mg; Siebfraktion 0,1 - 0,2 mm Ø) wurde in einer Trockenpistole bei 120°C im Hochvakuum über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus der Differenz der Wägungen ergab sich der Wassergehalt.

Gewichtsverluste:

Harz A	18,8 %
Harz B	12,2 %
Harz C	10,9 %
Harz D	12,0 %
Harz E	11,1 %
Harz F	7,6 %

zu 6.2.

Titrationskurven

Zur Messung wurden Harzkörner mit einem Durchmesser von weniger als 0,1 mm verwandt. Es wurde genau die Menge an lufttrockenem Harz eingewogen, die 2 mval Säuregruppen enthielt. Das entsprach 250 mg Harz A, 215,2 mg Harz B und 215,9 mg Harz D. Das Harz wurde mit 15 ml 0,2 n KOH , die einen Zusatz von KCl (0,3 mol/l) enthielt, über Nacht unter N_2 gerührt. Anschließend wurde unter Rühren mit 1 n HCl titriert, wobei während der Titration ein wasserdampfgesättigter N -Strom durch die Apparatur geleitet wurde. Die Gleichgewichtseinstellung lag im Minuten-Bereich. Zur pH-Messung diente ein Knick-Präzisions-pH-Meter Typ 350/34 mit einer pH-Einstabmeßkette N 65 der Fa. Schott & Gen., Mainz. Die Meßergebnisse wurden graphisch dargestellt.

Bestimmung der pK_a-Werte von IX, XXVI und XXX

Es wurden genau 1,0 mmol IX, XXVI und XXXI eingewogen und mit je 15 ml 0,2 n KOH versetzt. Die Rücktitration erfolgte mit 1 n HCl, wobei die Änderung des pH-Wertes mittels des pH-Meters verfolgt wurde. Die pK_a-Werte wurden durch Halbneutralisation bestimmt.

IX	$pK_1 = 2{,}7$	XXVI	$pK_1 \leq 1{,}6$	XXX	$pK_1 \leq 1{,}5$
	$pK_2 = 4{,}2$		$pK_2 = 6{,}3$		$pK_2 = 6{,}2.$

Quellungsmessungen

Zur Messung der pH-Abhängigkeit der Schüttvolumina wurden genau 200 mg lufttrockenes Harz (Korngröße 0,1 - 0,2 mm Ø) in ein unten verschlossenes, graduiertes Rohr gegeben, das an einen 100 ml-Schliffkolben angesetzt war. Das Trockenschüttvolumen lag bei allen Harzen bei 1,55 ml/g Harz. Nach Zugabe der Pufferlösung[129] die durch Zusatz von KCl auf die Ionenstärke $\mu = 0{,}5$ gebracht worden war, wurde die Suspension unter öfterem Umschütteln 48 Std. stehen gelassen. Dann wurde das Volumen des gequollenen Harzes durch Anlegen an einen Vibrator und durch Klopfen bis zur Volumenkonstanz verdichtet und der pH der überstehenden Lösung gemessen. Die Meßergebnisse wurden auf 1 g trockenes Harz umgerechnet und graphisch dargestellt.

zu 6.3.

Metallionenaufnahme

Es wurden genau abgewogene Mengen des lufttrockenen Harzes (um 100 mg, Korngröße 0,1 - 0,2 mm Ø) in 250 ml-Polyäthylenflaschen gegeben und mit 5 ml Biphthalat-Puffer (pH 5,6) einen Tag vorgequollen. Nach Absaugen der Biphthalat-Lösung wurden die Proben jeweils mit 100 ml 0,01 m gepufferter Metallsalz-Lösung auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wobei HCl-KCl-Puffer,[129] Kaliumbiphthalat-Puffer[129] und Natriumacetat-Puffer eingesetzt wurden. In zeitlichen Abständen wurden je 10 ml der überstehenden Lösung abpipettiert und der Metallionengehalt komplexometrisch bestimmt. War der Metallionengehalt der Lösung über einen längeren Zeitraum konstant, wurde die Messung abgebrochen und der pH-Wert der Lösung bestimmt.

Die von den Harzen aufgenommene Menge an Me^{2+}-Ionen wurde nach der von GROHMANN[131] angegebenen Formel berechnet.

$$E = A - \left[\sum_{i=1}^{n} x_i + (10-n)x_n \right] \text{ mmol}$$

E (mmol) : aufgenommene Menge

A (mmol) : Anfangsgehalt der Lösung

x_i : Ergebnisse der ersten bis n-ten Titration in mmol-Gehalt von 10 ml der Lösung

Bestimmung der chelatartig gebundenen Me^{2+}-Ionen

Die mit Co^{2+}- bzw. Cu^{2+}-Ionen bei pH 5,6 beladenen Harze A, B und D wurden in kleine mit wenig Glaswolle gefüllte Rohre überführt, die nach unten kapillarartig ausgezogen und mit Polyäthylenschlauch und Schlauchklemme versehen waren. Die Harze wurden 24 Std. mit je 500 ml 4m Natriumacetat-Lösung (pH 6) gewaschen. Dann wurden auf die Harze je 50 ml 0,02 m EDTA-Lösung gegeben und mit dest. Wasser nachgewaschen, wobei eine deutliche Quellung der Harze zu beobachten war. Das Eluat wurde in einem Meßkolben aufgefangen und mit dest. Wasser auf 100 ml Lösung aufgefüllt. Die Bestimmung des Gehalts an chelatartig gebundenen Metallionen erfolgte durch Rücktitration mit eingestellter Co^{2+} - bzw. Cu^{2+}-salz-Lösung.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Chelatbildende Ionenaustauscherharze haben in der letzten Zeit ein ständig steigendes Interesse gewonnen. Ihr Vorteil gegenüber niedermolekularen Reagenzien ist durch die einfachere Handhabung und die Möglichkeit zur Regeneration begründet.

Ziel der vorliegenden Arbeit war - in Fortsetzung der Untersuchungen im Arbeitskreis von Prof.Dr.G.MANECKE - die Darstellung einiger heterocyclischer chelatbildender Ionenaustauscherharze.

Als Modellsubstanzen wurden die literaturbekannten 4-Acetyl-v-triazol (I) und v-Triazol-4-carbonsäure (II) auf einem neuen Weg synthetisiert. I und II bildeten mit verschiedenen Metallionen wasserunlösliche Komplexe, deren Zusammensetzung mit Hilfe der Elementaranalysen und IR-Spektren gedeutet wurde. Bei der Umsetzung von Vinyldiazomethan (VDM) mit Cyanameisensäureäthylester fiel der bisher unbekannte 5-Vinyl-v-triazol-4-carbonsäureäthylester (III) in so geringen Ausbeuten ($\approx$ 1 %) an, daß auf die vernetzende Copolymerisation mit p-DVB verzichtet werden mußte. Diese hätte nach Verseifung der Estergruppen zu einem chelatbildenden Ionenaustauscherharz mit II als Ankergruppe geführt. C-Vinyl-v-triazolyl-ketone waren durch Umsetzung von VDM mit Acetyl- bzw. Benzoylnitril nicht zugänglich. In Analogie dazu bildeten sich auch nicht die entsprechenden 4-Acyl-v-triazole bei der Umsetzung von Diazomethan mit Acetyl- bzw. Benzoylnitril. Es wurde versucht, eine Erklärung für dieses Verhalten zu geben.

Durch Einführung hydrophiler Gruppen in chelatbildende polymerisationsfähige Pyrazolverbindungen sollten die Eigenschaften bereits bekannter Harze verbessert werden. Dies war möglich durch den Einbau hydrophiler Gruppen in das zum Pyrazolaufbau verwendete Acetylenderivat. Jedoch gelang die Synthese der benötigten Hydroxyphenyläthinylketone nicht.

Eine Erhöhung der Hydrophilie war ebenfalls möglich durch Umsetzung des Iminowasserstoffs der Pyrazolverbindungen mit ß-Chloräthanol. Diese führte zu den bisher unbekannten 1-(ß-Hydroxyäthyl)-3-acetyl-pyrazol (IV) (Ausb. 48,4 %) und 1-(ß-Hydroxy-

äthyl)-3-benzoyl-pyrazol (VI) (Ausb. 44,3 %). Durch Oximierung von IV mit Hydroxylaminhydrochlorid in Pyridin war in 76,4 %iger Ausbeute das Ketoxim (V) zugänglich. Das auf dem gleichen Weg dargestellte Ketoxim von VI wurde nur in verschwindend geringer Menge gebildet und mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie nachgewiesen. Die Strukturaufklärung von IV und VI erfolgte NMR-spektroskopisch. Die Darstellung des monomeren C-Vinylderivats von IV gelang nicht, da bei der Aufarbeitung des Umsetzungsproduktes von 3(5)-Vinyl-5(3)-acetyl-pyrazol mit ß-Chloräthanol nach den verschiedenen Methoden stets nur polymeres Produkt anfiel.

Die Substitution des Iminowasserstoffs des Pyrazol-3(5)-carbonsäureäthylesters mit Chloressigsäureäthylester führte zum bisher unbekannten 3-Äthoxycarbonylpyrazol-1-yl-essigsäureäthylester (VIII) (Ausb. 65,3 %) und nach dessen Verseifung zur Disäure IX (Ausb. 75,4 %). IX bildete mit Cd^{2+}-, Hg^{2+}- und Pb^{2+}-Ionen wasserunlösliche 1:1-Komplexe. In Analogie zur Darstellung von VIII war auch sein 5-Vinylderivat X (Ausb. 53,0 %) erstmals zugänglich. Die Strukturaufklärung erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie.

Von besonderem Interesse war die Darstellung der bisher ungekannten Dioxime XV und XVI des 3-(Pyrazol-3'(5')-yl)-propandion-(2.3) bzw. seines 5'(3')-Vinylderivats. Sie gelang in guten Ausbeuten durch 1.3-dipolare Cycloaddition von DM bzw. VDM an 1-Pentin-3-on zu den noch nicht beschriebenen Äthyl-pyrazol-3(5)-yl-ketonen XI und XII, anschließender Oximierung mit Isoamylnitrit zu den Oximoketonen XIII und XIV und Überführung in die Dioxime XV und XVI durch Umsetzung mit Hydroxylaminhydrochlorid in Pyridin. XV bildete mit verschiedenen Metallionen wasserunlösliche Komplexe, deren Zusammensetzung und Struktur aufgrund der Elementaranalysen und IR-Spektren diskutiert wurden.

Parallel zur Darstellung von chelatbildenden Ionenaustauscherharzen durch Polymerisation von N-vinylierten Imidazolcarbonsäureestern und anschließender Verseifung der Estergruppen waren durch N-Vinylierung von Pyrazol- und v-Triazolcarbonsäureestern mittels Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilberacetat und Oleum folgende Verbindungen erstmals zugänglich:

1-Vinylpyrazol-3-carbonsäureäthylester (XVII) Ausb. 23,3 %

1-Vinylpyrazol-5-carbonsäureäthylester	(XVIII)	Ausb. 43,4%
1-Vinylpyrazol-3.4-dicarbonsäuredimethylester	(XIX)	58,1%
1-Vinyl-v-triazol-4-carbonsäuremethylester	(XXI)	17,7%
2-Vinyl-v-triazol-4-carbonsäuremethylester	(XXII)	43,8%
2-Vinyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäuredimethylester	(XXIV)	82,5%.

Die Struktur dieser Verbindungen wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie geklärt. Um Kenntnisse über die Eigenschaften der chelatbildenden Ankergruppen zu erhalten, wurden die Diester XIX und XXIV durch Wasserstoff mit Raney-Nickel als Katalysator zu den bisher unbekannten Äthylverbindungen XXV und XXIX hydriert. Durch Verseifung der Estergruppen waren erstmals 1-Äthylpyrazol-3.4-dicarbonsäure (XXVI) und das Kaliumhydrogensalz (XXXI) der 2-Äthyl-v-triazol-4.5-dicarbonsäure zugänglich. XXVI und XXXI bildeten mit Hg^{2+}-Ionen Niederschläge, deren Struktur nicht geklärt werden konnte.

Die Vinylverbindungen X, XVII, XVIII, XIX, XXII und XXIV wurden radikalisch homopolymerisiert, wobei die Ausbeuten mindestens 59 % betrugen. Mit III und XXI, die nur in geringen Substanzmengen angefallen waren, wurden qualitative Handversuche durchgeführt, die die radikalische Polymerisationsfähigkeit auch dieser Verbindungen bewiesen. Lediglich von XVI konnte unter den angegebenen Reaktionsbedingungen kein Homopolymerisat erhalten werden.

Zur vernetzenden Copolymerisation mit 5 % p-DVB wurden die Monomeren X, XVI, XIX und XXIV ausgewählt, da sie leicht und in guten Ausbeuten zugänglich waren und zur Herstellung von chelatbildenden Ionenaustauscherharzen besonders geeignet schienen. Außerdem waren sie repräsentativ für die dargestellten Verbindungsklassen. Die Copolymeren wurden durch Analyse und IR-Spektren charakterisiert. Es zeigte sich, daß nur XVI unvollständig einpolymerisiert war.

Die Verseifung der Estergruppen in den Copolymerisaten von X, XIX und XXIV führte zu den chelatbildenden Ionenaustauscherharzen A, B und D. Die Analysen und der titrimetrisch bestimmte Gehalt an Carboxylgruppen weisen auf die quantitative Verseifung hin. Um die Hydrophilie des Harzes zu erhöhen, wurden das Dioxim XVI und der hydrophile Methacrylsäure-2-hydroxyäthyl-

ester zusammen mit p-DVB vernetzend copolymerisiert (Harz F).

Die Harze wurden durch ihr Quellungsverhalten und durch die Zeit- und pH-Abhängigkeit der Metallionenaufnahme charakterisiert.

Die Harze A, B und D quollen beim Übergang zu höheren pH-Werten besonders im Bereich pH≈ pK_2' stark auf. Das wird auf die elektrostatische Abstoßung der Carboxylationen zurückgeführt, die eine Aufweitung des polymeren Netzwerks bewirkt. Das Harz F quoll im gesamten gemessenen pH-Bereich (pH 1 - 10) kaum, wies schlechte Ionenaustausch-Eigenschaften auf und war in dieser Form nicht zu verwenden.

Die Messung der Zeitabhängigkeit der Metallionenaufnahme am Beispiel des Cu^{2+}-Ions zeigte, daß die Harze A, B und D innerhalb von einer Stunde rund 90 % der maximalen Kapazität erreichen. Die Metallionenaufnahme war nach 1 - 2 Tagen beendet.

Bei der Bestimmung der pH-Abhängigkeit des Metallionen-Bindungsvermögens wurde erwartungsgemäß gefunden, daß mit Zunahme des pH-Wertes und der Quellung auch die Kapazität der Harze anstieg. Sie war im pH-Bereich 1 bis 2 recht niedrig und überschritt bei den Harzen B und D bei allen gemessenen Ionen bis pH 5,6 nicht den Maximalwert, der für die 1:2-Komplexbildung (Me^{2+} : Ligand) berechnet wurde. Bei Harz A lagen die Kapazitäten zwischen den für die 1:1- und 1:2-Komplexbildung (Me^{2+} : Ligand) berechneten Maximalwerten. Bei der monomeren Ankergruppe X war 1:1-Komplexbildung mit Cd^{2+}-, Hg^{2+}- und Pb^{2+}-Ionen festgestellt worden.

Der Anteil an salzartig gebundenem Co^{2+}- und Cu^{2+}-Ionen in den Harzen A, B und D bei pH 5,6 wurde durch Auswaschen mit Natriumacetat-Lösung (pH 6) und anschließender Behandlung der Harze mit EDTA-Lösung (pH 5) informatorisch untersucht. Er lag zwischen 15 % (Cu^{2+} in Harz B) und 38 % (Co^{2+} in Harz A). Das weist darauf hin, daß die Metallionenaufnahme überwiegend durch die Komplexbildungstendenz der Harze erfolgt. Allerdings ist die Komplexbildungstendenz der hier beschriebenen Pyrazol- und v-Triazolderivate im Vergleich zu der entsprechenden Imidazolverbindung recht gering. Das ist die Folge der erheblich kleineren Basizität der tertiären N-Atome in N-substituierten Pyrazol- bzw. v-Triazolringen gegenüber den tertiären N-Atomen in N-substitu-

ierten Imidazolringen. So sind die mit Me^{2+}-Ionen beladenen Harze A, B und D durch Behandeln mit EDTA-Lösung schon bei pH 5 leicht regenerierbar, während die vollständige Regenerierung der Imidazolcarbonsäureharze je nach Metallion teilweise erst bei pH 8 erfolgt.

Die geringen Kapazitäten bei kleinen pH-Werten lassen die Harze A, B und D für die verdrängungschromatographische Trennung von Schwermetallionengemischen mittels Eluierung durch verdünnte Mineralsäuren als nicht geeignet erscheinen und rechtfertigen nicht die eingehende Untersuchung der Spezifität dieser Harze.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) R.Hering, "Chelatbildende Ionenaustauscher", Akademie-Verlag, Berlin 1967

2) E.Blasius, R.Brozio, Chelating Ion-Exchange Resins in"Chelates in Analytical Chemistry, Vol.1", Marcel Dekker Inc., New York 1967, S.49

3) A.Skogseid, Dissertation Oslo, 1948

4) A.Skogseid, Norw.Pat.72.583 (1947); ref.C.A.42, 1682

5) G.Manecke, J.Danhäuser in "Anomalien bei Ionenaustauschvorgängen 1961", Akademie-Verlag, Berlin 1962, S.331

6) G.Manecke, J.Danhäuser, Makromol.Chem.56, 208 (1962)

7) E.Bayer, Angew.Chem.76, 76 (1964)

8) E.Blasius, G.Kynast, Z.Anal.Chem.203, 321 (1964)

9) N.P.Keier, G.K.Boreskov, V.V.Rod, A.P.Terent'ev, E.G.Rukhadze, Kinet.Kat.2, 509 (1961); ref.C.A.58, 5082 b

10) G.K.Boreskov, N.P.Keier, L.F.Rubtsova, E.G.Rukhadze, Dokl. Akad.Nauk SSSR 144, 1069 (1962); ref.C.A.57, 13959 f

11) vgl. D.R.Cooper, A.M.G.Law, B.J.Tighe, Br.Polym.J.5,163(1973)

12) K.H.Arnold, Chem.-Ing.-Tech.47, 583 (1975)

13) Dowex Chemical Company,Bulletin "Dowex Chelating-Resin A-1", 1959

14) Rohm & Haas Company, Bulletin "Amberlite XE-243", 1965

15) L.Wolf, R.Hering, Chem.Tech.(Leipzig), 10, 661 (1958)

16) H.P.Gregor, M.Taifer, L.Citarel, E.I.Becker, Ind.Eng.Chem.44, 2834 (1952)

17) E.Bayer in "Anomalien bei Ionenaustauschvorgängen 1961", Akademie-Verlag, Berlin 1962, S.305

18) G.Manecke, H.Heller, Angew.Chem.72, 523 (1960)

19) G.Manecke, H.Heller, Makromol.Chem.55, 51 (1962)

20) L.R.Morris, R.A.Mock, C.A.Marshall, J.R.Howe, J.Am.Chem.Soc. 81, 377 (1959)

21) G.Manecke, H.P.Aurich, Makromol.Chem.148, 19 (1971)

22) G.Manecke, H.-U.Schenck, Makromol.Chem.150, 25 (1971)

23) G.Manecke, R.Schlegel, Makromol.Chem.177, 3191 (1976)

24) G.Manecke, H.-U.Schenck, Tetrahedron Lett.1968, 2061

25) G.Manecke, H.-U.Schenck, Tetrahedron Lett.1969, 617

26) G.Manecke, H.-U.Schenck, Chem.Ber.104, 3395 (1971)

27) H.-U.Schenck, Dissertation FU Berlin, 1970

28) G.Manecke, R.Schlegel, Chem.Ber.107, 892 (1974)
29) W.D.Luz, S.Fallab, Helv.Chim.Acta 39, 1163 (1956)
30) H.Erlenmeyer, R.Griesser, B.Prijs, H.Sigel, Helv.Chim.Acta 51, 339 (1968)
31) C.S.Davies, J.N.Gogan, J.Inorg.Nucl.Chem.34, 2791 (1972)
32) A.N.Nesmeyanov, Yu.N.Sheinker, N.S.Kochetkova, M.I.Rybinskaya, R.B.Materikova, Zh.Org.Khim.3, 403 (1967)
33) A.N.Nesmeyanov, M.I.Rybinskaya, N.S.Kochetkova, V.N.Babin, G.N.Shulpin, Dokl.Akad.Nauk SSSR 181, 1397 (1968)
34) G.I.Timofeewa, V.N.Babin, Dokl.Akad.Nauk SSSR 182, 1102(1968)
35) K.Bowden, I.M.Heilbron, E.R.H.Jones, B.C.L.Weedon, J.Chem. Soc.1946, 39
36) M.Rasberger, E.Zbiral, Monatsh.Chem.100, 64 (1969)
37) G.Pattenden, J.B.Walker, J.Chem.Soc.C 1969, 531
38) W.Baltzer, H.v.Pechmann, Liebigs Ann.Chem.262, 317 (1891)
39) C.Pedersen, Acta Chem.Scand.13, 888 (1959)
40) G.F.Bettinetti, A.Donetti, G.Grünanger, Tetrahedron Lett. 1966, 2933
41) G.F.Bettinetti, A.Donetti, Gazz.Chim.Ital.97, 730 (1967)
42) R.Huisgen, Angew.Chem.75, 742 (1963)
43) R.Huisgen, J.Org.Chem.41, 403 (1976)
44) E.Oliveri-Mandalà, Gazz.Chim.Ital.40, I, 123 (1910)
45) A.Peratoner, E.Azzarello, Atti R.Accad.Lincei 16, II, 237(1907) ref.Chem.Zentralbl.1907, II, 1491
46) R.Dijkstra, H.J.Backer, Rec.Trav.Chim.Pay-Bas, 73, 575 (1954)
47) A.Tamburello, A.Milazzo, Atti R.Accad.Linc.16, II, 412 (1907); ref.Chem.Zentralbl.1907, II, 1738
48) F.Arndt, H.Scholz, E.Frobel, Liebigs Ann.Chem.521, 95 (1936)
49) D.Martin, A.Weise, Chem.Ber.99, 317 (1966)
50) R.Huisgen, Angew.Chem.75, 604 (1963)
51) R.A.Firestone, J.Org.Chem.33, 2285 (1968)
52) R.A.Firestone, J.Chem.Soc.A 1970, 1570
53) R.A.Firestone, J.Org.Chem.37, 2181 (1972)
54) R.A.Firestone, J.Org.Chem.41, 2212 (1976)
55) R.Huisgen, J.Org.Chem.33, 2291 (1968)
56) A.N.Nesmeyanov, M.I.Rybinskaya, Dokl.Akad.Nauk SSSR 158, 408 (1964)
57) S.Yamada, T.Mizoguchi, A.Ayata, Yakugaku Zasshi 77, 452 (1957)
58) W.H.Perkin jr., J.Chem.Soc.(London), 59, 788 (1891)
59) D.W.Adamson, J.W.Kenner, J.Chem.Soc.1935, 286
60) A.Ledwith, D.Parry, J.Chem.Soc.B, 1967, 41

61) M.Barrelle, R.Glenat, Bull.Soc.Chim.Fr.1967, 453

62) E.R.H.Jones, J.T.McCombie, J.Chem.Soc.1942, 733

63) Ph.Rutan, C.E.May, J.Am.Chem.Soc.69, 2017 (1947)

64) M.Barrelle, R.Glenat, R.Heilmann, Ann.Chim.(Paris), 2, 243 (1967)

65) J.Weichet, J.Hodrova, L.Blaha, Coll.Czech.Chem.Comm.26, 2040 (1961)

66) M.L.Bender, K.Nakamura, J.Am.Chem.Soc.84, 2577 (1962)

67) F.Irving, A.W.Johnson, J.Chem.Soc.1948, 2037

68) R.C.Burwell jr., Chem.Rev.54, 615 (1954)

69) H.Meerwein in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Bd.VI/3 (1965), S.143

70) F.Schneider, W.Schaeg, Hoppe-Seyler's Z.Physiol.Chem.327, 74 (1962)

71) J.Büchi, H.R.Meyer, R.Hirt, F.Hunziker, E.Eichenberger, R.Lieberherz, Helv.Chim.Acta 38, 670 (1955)

72) K.Bowden, E.R.H.Jones, J.Chem.Soc.1946, 953

73) L.E.Godycki, R.E.Rundle, Acta Crystallogr.6, 487 (1953)

74) F.D.Gunstone, R.M.Heggie, J.Chem.Soc.1952, 1437

75) R.Blinc, D.Hadzi, J.Chem.Soc.1958, 4536

76) R.Burger, I.Ruff, F.Ruff, J.Inorg.Nucl.Chem.27, 179 (1965)

77) H.Hopff, W.Wyss, H.Lüssi, Helv.Chim.Acta 43, 135 (1960)

78) I.I.Grandberg, G.I.Sharova, Khim.Geterozikl.Soedin.1968, 1097; ref.C.A.70, 77856 m

79) G.Manecke, G.Ramlow, Chem.Ber.101, 1987 (1968)

80) H.Hopff, P.Perlstein, Makromol.Chem.125, 247 (1969)

81) H.Lüssi, Helv.Chim.Acta 49, 1684 (1966)

82) G.Slinckx, G.Smets, Tetrahedron 22, 3163 (1966)

83) G.Slinckx, G.Smets, Tetrahedron 23, 1395 (1967)

84) H.Hopff, M.A.Osman, Tetrahedron 24, 2205 (1968)

85) H.Hopff, M.A.Osman, Tetrahedron 24, 3887 (1968)

86) M.A.S.Mondal, R.van der Meer, A.L.German, D.Heikens, Tetrahedron 30, 4205 (1974)

87) S.Trofimenko, J.Org.Chem.35, 3459 (1970)

88) I.I.Grandberg, G.I.Sharova, Khim.Geterozikl.Soedin.1968, 325; ref.C.A.69, 96564 k.

89) G.L'abbé, J.E.Galle, A.Hassner, Tetrahedron Lett.1970, 303

90) K.Khuseinov, G.V.Shatalov, B.I.Mikhantev, Izv.Vyssh.Uchebn. Zavad, Khim.Khim.Tekhnol.19, 655 (1976);ref.C.A.85, 47115 m

91) B.I.Mikhantev, G.V.Shatalov, V.D.Galkin, Monomery Vysokomol. Soedin.1973, 87

92) B.I.Mikhantev, G.V.Shatalov, V.D.Galkin, V.S.Voishev, O.V.Voisheva, Vysokomol.Soedin., Ser.B, 17, 467 (1975)

93) Y.Tanaka, S.R.Velen, S.I.Miller, Tetrahedron 29, 3271 (1973)

94) L.Bauer, D.Dhawan, C.S.Mahajanshetti, J.Org.Chem.31, 2491 (1966)

95) A.Lespagnol, C.Lespagnol, B.Willicomme, Eur.J.Med.Chem.-Chim.Ther.9, 51 (1974)

96) J.Bastide, J.Lamatre, Bull.Soc.Chim.Fr.1971, 1336

97) E.Eidebenz, K.Koulen, Arch.Pharm.(Ger.) 281, 171 (1943)

98) E.Oliveri-Mandalà, F.Coppola, Atti.R.Accad.Lincei 19, I, 565 (1910)

99) E.Oliveri-Mandalà, F.Coppola, Gazz.Chim.Ital.40, II, 437 (1910)

100) E.V.Gryskiewicz-Trochimovski, L.Kotko, Chem.Zentralbl.1923, II, 1365

101) E.V.Gryskiewicz-Trochimovski, L.Kotko, Chem.Zentralbl.1925, II, 818

102) S.Yamada, T.Mizoguchi, A.Ayata, Yakugaku Zasshi 77,452(1957)

103) R.N.Macdonald, A.Cairncross, J.B.Sieja, W.H.Sharkey, J.Polym. Sci., Polymer.Chem.Ed.12, 663 (1974)

104) L.Knorr, B.Sjollema, Liebigs Ann.Chem.279, 253

105) L.Knorr, Ber.Dtsch.Chem.Ges.28, 688 (1895)

106) L.Hunter, J.Chem.Soc.1945, 806

107) A.N.Kost, I.I.Grandberg in "Advances in Heterocyclic Chemistry", Academic Press, New York and London 1966, 6, 354

108) M.L.Roumestant, P.A.Viallefont, J.Elguero, R.Jaquier, E.Arnal, Tetrahedron Lett.1969, 495

109) C.C.Hinckley, J.Am.Chem.Soc.91, 5160 (1969)

110) R.von Ammon, R.D.Fischer, Angew.Chem.84, 737 (1972)

111) R.E.Sievers, "Nuclear Magnetic Shift Reagents", Academic Press, New York and London 1973

112) K.Roth, D.Rewicki, in Vorbereitung

113) F.P.Doyle, M.D.Mehta, G.S.Sach, J.L.Pearson, J.Chem.Soc. 1958, 458

114) J.Elguero, R.Jacquier, J.Chim.Phys.63, 1242 (1966)

115) W.Winter, E.Müller, Chem.Ber.107, 2127 (1974)

116) L.Birkofer, P.Wegner, Chem.Ber.100, 3485 (1967)

117) P.Ykmann, G.L'abbé, G.Smets, Tetrahedron Lett.1970, 5225

118) N.E.Alexandrou, E.D.Micromastoras, Tetrahedron Lett.1968,231

119) F.Compernolle, M.Dekeirel, Org.Mass Spectrom.5, 427 (1971)

120) T.L.Gilchrist, G.E.Gymer in "Advances in Heterocyclic Chemistry", Academic Press, New York and London 1974, 16, 67

121) M.G.Baldwin, K.E.Johnson, J.A.Lovinger, C.O.Parker, J.Polym. Sci., Part B, 5, 803 (1967)

122) M.Takeishi, M.Okawara, J.Polym.Sci., Part B, 8, 829 (1970)

123) R.H.Wiley, J.Polym.Sci., Part A I, 6, 1065 (1968)

124) G.Ramlow, Dissertation FU Berlin, 1967

125) P.J.Elving, J.M.Markowitz, I.Rosenthal, Anal.Chem.28, 1179 (1956)

126) K.Schofield, M.R.Grimmett, B.R.T.Keene, "The Azoles", Cambridge University Press 1976, S.280

127) A.Katchalsky, N.Skavit, H.Eisenberg, J.Polym.Sci.13,69(1954)

128) I.Michaeli, A.Katchalsky, J.Polym.Sci.23, 683 (1957)

129) "Puffersubstanzen, Pufferlösungen, Puffer-Titrisole"; Fa.Merck, Darmstadt

130) R.Schlegel, Dissertation FU Berlin, in Vorbereitung

131) A.Grohmann, Diplomarbeit FU Berlin, 1963

132) R.M.Acheson, J.M.Vernon, J.Chem.Soc.1963, 1008

L e b e n s l a u f

Am 21.7.1941 wurde ich, Christian-Steffen Rühl, als Sohn des damaligen Landwirtes Rudolf Rühl und seiner Ehefrau Ingeborg, geb. Drevenstedt, in Kattersnaundorf, Krs. Delitzsch, geboren. Nach der Enteignung zog meine Familie 1946 nach Magdeburg. Dort besuchte ich ab 1947 die Grundschule und ab 1955 bis zum Abitur im Jahre 1959 die Geschwister-Scholl-Oberschule. Nach meiner Flucht in die Bundesrepublik legte ich im April 1960 in Tübingen die Ergänzungsprüfung für Abiturienten aus der DDR ab. Anschließend begann ich an der Technischen Hochschule Karlsruhe mit dem Chemie-Studium und bestand im WS 1963/64 die Diplomvorprüfung.

Im SS 1964 wechselte ich an die Freie Universität Berlin und legte dort - nach zweijähriger Unterbrechung des Studiums - im Februar 1970 den mündlichen Teil der Diplom-Hauptprüfung ab. Anschließend fertigte ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke die Diplomarbeit an und beendete sie im März 1971. Im April 1971 begann ich mit der Arbeit an der vorliegenden Dissertation.

Vom 1.4.1970 bis 30.9.1976 war ich als studentischer Tutor bzw. als Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin tätig.

Druck: W. Hilke KG, Motzstr. 64 1000 Berlin 30